

Polymorph-Selektives und Lateral Strukturiertes Wachstum von Dünnschichten und Einkristallen des organischen Halbleiters Perylen

Philipps



**Universität
Marburg**

Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Physik
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

André Pick

aus

Antonowka (Kasachstan)

Marburg, 2016

Vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg als
Dissertation angenommen am: _____

Erstgutachter: Prof. Dr. Gregor Witte

Zweitgutachter: Prof. Dr. Wolfgang Parak

Tag der Disputation: _____

Hochschulkennziffer: 1180

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Motivation	1
1.1 Entwicklung der organischen Elektronik	1
1.2 Strukturierung organischer Halbleiter	7
1.3 Die Polymorphismen des Perylen	9
1.4 Ziele der vorliegenden Studie	11
2. Methoden der Charakterisierung	15
2.1 Kontaktwinkelmessungen	15
2.2 Methoden der Mikroskopie	16
2.2.1 Optische Mikroskopie	16
2.2.2 Rasterelektronen-Mikroskopie	16
2.2.3 Rasterkraft-Mikroskopie	18
2.2.4 Konfokale <i>Laser-Scanning</i> Fluoreszenz Mikroskopie und Fluoreszenz Spektroskopie	23
2.3 Röntgenbeugung	24
3. Materialien und präparative Techniken	27
3.1 Moleküle und Substrate	27
3.2 Präparation von Gold-Substraten	30
3.2.1 Polykristallines Gold auf SiO ₂ -Wafern	30
3.2.2 Au(111)/Mica-Substrate.	32
3.3 Präparation organischer molekularer Dünnschichten	35
3.3.1 Mikrokontakt Druck	35
3.3.2 Organische Molekularstrahl Deposition.	39

4. Polymorph-selektives Wachstum von Perylen-Einkristallen	43
4.1 Präparation von Perylen-Einkristallen aus Lösung	43
4.2 Präparation von Perylen-Einkristallen aus der Gasphase	48
4.3 Polymorph-selektives Wachstum durch flüssigkeitsvermittelte Organische Molekularstrahl Deposition	58
4.4 Photolumineszenz von Perylen-Einkristallen der α - und β - Phase.	63
5. Selektive Nukleation von Perylen-Dünnschichten und Einkristallen.	69
5.1 Einfluss der Substrat-Rauhigkeit auf die Nukleation von Perylen.	69
5.2 Einfluss der chemischen Terminierung eines SAMs auf die Nukleation von Perylen ..	73
5.3 Strukturiertes Wachstum von Perylen durch Mikrokontakt-Druck.	79
6. Zusammenfassung/ Ausblick	89
 <i>Summary and Outlook</i>	92
 Literaturverzeichnis	95
 Abbildungsverzeichnis	108
 Tabellenverzeichnis	112
 Abkürzungsverzeichnis	113
 Liste der Publikationen	116
 Danksagung	117

Kapitel 1

Einleitung und Motivation

1.1 Entwicklung der organischen Elektronik

Nach der Entdeckung des äußeren photoelektrischen Effekts an Metall- und Halbleiteroberflächen durch Heinrich Hertz [1] und seiner Deutung im frühen 19. Jahrhundert durch Albert Einstein [2], wurden bald auch die optoelektronischen Eigenschaften molekularer Kristalle untersucht, die damit seit nun mehr als 100 Jahren Gegenstand der Grundlagenforschung sind. Die Beobachtung einer Photoleitung in Anthracen-Kristallen wurde erstmals von Byk und Borck 1910 [3] und etwas später, im Jahr 1913, auch von Volmer [4] dokumentiert. In der Nachkriegszeit nahm das Interesse an organischen Photoleitern und Farbstoffen weiter zu, wobei insbesondere Vertreter der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im Fokus standen. Grund hierfür ist sicherlich auch die Tatsache, dass sich polynukleare Kohlenwasserstoffe im Vergleich zu anorganischen Materialien relativ kostengünstig zu kristallinen Strukturen verarbeiten lassen und darüber hinaus hohe Quanteneffizienzen für die Fluoreszenz aufweisen. Hierbei ist allerdings zu bemerken, dass zu dieser Zeit in den seltensten Fällen Einkristalle für experimentelle Zwecke benutzt wurden. Vielmehr hat man bei der Charakterisierung der halbleitenden Eigenschaften organischer Materialien, wie Anthracen, Coronen und (Kupfer)-Phthalocyanin ((Cu)PC), Pulverproben und Presslinge verwendet [5]. Oftmals ist auch die Rede von Sublimationsflocken, woraus die kristalline Beschaffenheit nicht klar ersichtlich ist [6,7]. Die Tatsache, dass Anthracen ein Elektronen-Eigenleiter ist, konnte schließlich anhand von Einkristallen nachgewiesen werden [8]. Darüber hinaus hatte man erkannt, dass die spektrale Abhängigkeit des Photostroms, die Absorption von elektromagnetischer Strahlung im UV-Bereich widerspiegelt [9], wobei die Ausbildung eines Stroms positiver Löcher [6] in Konkurrenz zur Fluoreszenz steht. Unter Verwendung von wässrigen Elektroden stellte sich weiterhin heraus, dass positive Löcher in einen Anthracen-Einkristall injiziert werden können [10]. Insgesamt stellten in den 1950er und 60er Jahren vor allem molekulare Kristalle aus Naphtalen und Anthracen hervorragende Modellsysteme zur Untersuchung der Absorption und Emission elektromagnetischer Strahlung dar, wobei die spektralen Charakteristika im Rahmen der Davydov-Theorie weitestgehend erklärt werden konnten [11-15]. Im Gegensatz dazu konnten die optoelektronischen Eigenschaften von kristallinem Pyren und *peri*-Dinaphtylen (kurz: Perylen) nicht in Einklang mit dieser Theorie gebracht werden [16,17].

Das Absorptionsspektrum von Perylen-Kristallen etwa erscheint ungewöhnlich diffus, weist klare Unterschiede im Vergleich zu einem Lösemittelspektrum auf und hat eine vibronische Struktur, die keinem erkennbaren Trend folgt [7]. Da insgesamt im Fall des Perylens die Abweichungen von der Davydov-Theorie mit der Quantenzahl der Vibrationsniveaus zunehmen, liegt also eine besonders starke Wechselwirkung der vibronischen Niveaus vor [7]. Die Diskrepanz zwischen Experiment und Theorie rührt daher, dass eine starke Wechselwirkung der Moleküle im Festkörper untereinander herrscht, während die Davydov-Theorie den Grenzfall schwacher Wechselwirkung beschreibt. In den 1970er Jahren wurden die Forschungsanstrengungen auch auf Makromoleküle ausgeweitet und führten zu der Entdeckung leitfähiger Polymere nach Dotierung [18]. Im Rahmen dieser Arbeiten wurde Polyacetylen und dessen Derivate mit Halogenen oder Arsen(V)-Fluorid gezielt verunreinigt, sodass die Leitfähigkeiten über elf Größenordnungen eingestellt werden konnten [19]. Für ihre Entdeckungen der leitfähigen Polymere erhielten Heeger, MacDiarmid und Shirakawa im Jahr 2000 den Nobelpreis für Chemie.

1986 und 1987 wurden erstmals elektronische Bauteile wie organische Leuchtdioden (*Organic Light Emitting Diodes*, OLEDs) und Photovoltaik-Zellen (*Organic Photovoltaic Cells*, OPVCs) aus dünnen, aufgedampften Schichten realisiert [20,21]. Die Funktionsprinzipien dieser Bauteile sind in Abb. 1.1 a, b) dargestellt. Die OLED in Abb. 1.1 a) bestand, was die Organik betrifft, aus einem größeren aromatischen Diamin, welches als Lochleiter verwendet wurde und einem Aluminium-Chelat-Komplex, wobei letzterer die lumineszente Schicht darstellt. Dabei kommt es unmittelbar an der Grenzfläche zur strahlenden Rekombination. Als Kathode kommt dabei eine Mg:Ag-Legierung mit niedriger Austrittsarbeit, die die Injektion von Elektronen in die emittierende Schicht begünstigt, zum Einsatz. Die Beimengungen von Silber reduzieren eine Oxidation des Magnesiums. Als Anodenmaterialien werden leitende und transparente Schichten benötigt. Hierfür haben sich besonders das Indiumzinnoxid (engl. *Indium Tin Oxide*, ITO) und das makromolekulare Salz Poly-3,4-ethylendioxythiophen:Polystyrolsulfonat (PEDOT:PSS) bewährt. Bei Anlegen einer Spannung von 2,5V konnte für dieses System bereits eine Emission von Licht beobachtet werden.

Der Aufbau und die Funktionsweise der OPVC, die eine Umkehrung der Leuchtdiode darstellt, ist in Abb. 1.1 b) gezeigt. Bei der ersten OPVC wurden CuPC und ein Derivat des Perylentetracarbonsäuredianhydrids (PTCDA) als aktive Materialien verwendet. Beide absorbieren Licht und erzeugen Exzitonen, die an der Grenzfläche dissoziieren. Die Löcher werden dabei in die CuPC-Schicht und schließlich zur ITO-Elektrode transportiert, während die Elektronen über das PTCDA-Derivat und die Ag-Elektrode abfließen. Der Wirkungsgrad einer solchen Zelle beträgt etwa 1%. Unter Verwendung einer sogenannten *Bulk-Heterojunction*, die aus den Derivaten des Poly-Thiophens und des Fulleren (C_{60}) besteht, konnte der Wirkungsgrad auf 5% gesteigert werden [22]. Fullerene zeichnen sich durch eine hohe Elektronenaffinität aus, weshalb sie momentan eines der besten Akzeptorsysteme in OPVZs darstellen. Der derzeitige Weltrekord für organische Solarzellen wird bei Heliotech-Solarzellen erreicht und liegt bei 13,2%, wobei in der industriellen Produktion, die auf einer Vakuumdeposition im Rolle-zu-Rolle Verfahren basiert, 7-8% erreicht werden [23].

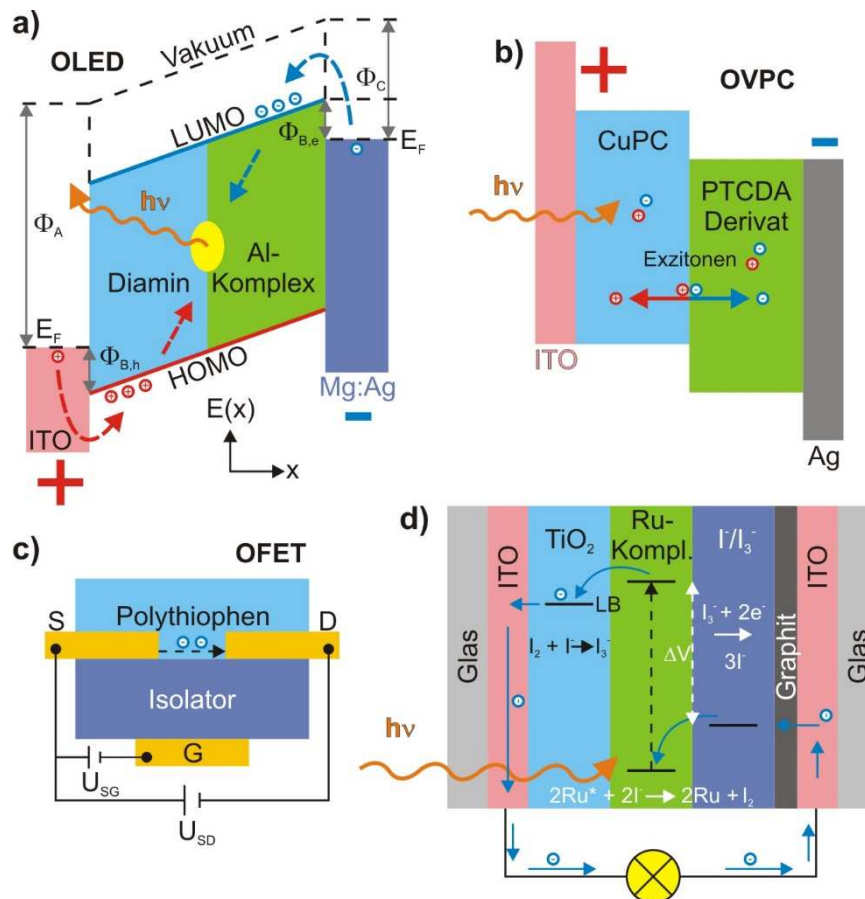


Abb. 1.1: Aufbau und Funktionsweisen einer (a) OLED, (b) OVPC, eines (c) OFETs in *Bottom-Gate/Bottom-Contact* Geometrie und (d) einer Grätzel-Zelle. Die jeweiligen Arbeitsprinzipien sind im Text erläutert.

1991 konzipierten O'Regan und Grätzel eine Farbstoffsolarzelle, die auf dem Prinzip der Photosynthese beruht und damit einen biomimetischen Ansatz darstellt [24] (s. Abb. 1.1 d). Insgesamt erreicht die Farbstoffsolarzelle einen Wirkungsgrad der Konversion elektromagnetischer in elektrische Energie von etwa 12%. Dabei dient ein Ruthenium-Komplex als Absorber. Nach Anregung eines Elektrons im Komplex wird dieses in das Leitungsband einer halbleitenden granularen TiO_2 -Schicht injiziert. Über eine leitende, transparente Elektrode fließt dann ein Strom, der einem Verbraucher zur Verfügung steht. Über die positive Elektrode werden die Elektronen dann wieder dem Ruthenium-Komplex zur Verfügung gestellt. Als Redoxmediatoren agieren bei der Farbstoffsolarzelle I^-/I_3^- -Ionen, die in Lösung ständig ineinander umgewandelt werden. Die I^- -Ionen reduzieren den Ru-Komplex, während ein I_3^- -Ion an der Anode je zwei Elektronen aufnimmt und wieder drei I^- -Ionen bildet. Die zur Verfügung stehende Spannung besteht dann aus der Differenz zwischen dem Niveau der Leitungsbandunterkante des Halbleiters und dem Redoxpotential der Ionen.

Auch Polymere mit π -Konjugation, wie Poly(p-phenylen vinylen) und Poly-Thiophen sind ebenfalls als aktive Materialien in OLEDs [25] und organischen Feld-Effekt-Transistoren (*Organic Field Effect Transistors*, OFETs) [26] einsetzbar. Letztere sind zentrale Bestandteile vieler integrierter Schaltkreise [27-31]. Der Vorteil von Polymeren ist neben einer ausgeprägten Beständigkeit an Luft, dass dünne Schichten sehr einfach durch *Spin-Coating* oder alternativ auch elektrochemisch präpariert werden können. Letztere Methode wurde bei der Präparation des

ersten OFETs benutzt. Ein Schema des Transistors in *Bottom-Gate/Bottom-Contact* Geometrie ist in Abb. 1.1 c) abgebildet. Er besteht aus zwei Elektroden, die als *Source*- und *Drain*-Elektroden bezeichnet werden, zwischen denen eine Spannung U_{SD} anliegt. Der Stromfluss wird durch eine Spannung U_{SG} zwischen einer weiteren sogenannten *Gate*- und der *Source*-Elektrode gesteuert. Für $U_{SG} = 0V$ fließt nahezu kein Strom, der Transistor ist im Zustand „aus“. Bei Anlegen einer Spannung U_{SG} findet zunächst eine Ladungsträgerakkumulation im Isolator an der Grenzfläche zum organischen Halbleiter statt. Dabei sollte der Isolator eine möglichst hohe dielektrische Konstante aufweisen. Daraufhin werden die Majoritätladungsträger in den organischen Halbleiter injiziert, womit eine Erhöhung der Leitfähigkeit einhergeht, die mit U_{SG} moduliert werden kann. Der Transistor aus [26] zeigte eine Ladungsträgermobilität von $10^{-5} \text{cm}^2/\text{Vs}$, wobei Poly-Thiophen ein *p*-Leiter ist. Dieser relativ niedrige Wert rührt daher, dass die Poly-Thiophen-Schicht in einem amorphen und undotierten Zustand vorlag. Die bisher größten gemessenen Ladungsträgermobilitäten organischer Materialien wurden an Pentacen- und Rubren-Einkristallen dokumentiert und erreichen Werte von bis zu $40 \text{cm}^2/\text{Vs}$ (für Pentacen etwas kleinere Mobilität) bei Raumtemperatur [32,33]. Neben der Bestimmung der Beweglichkeiten aus OFET-Charakteristika, kommen auch *time-of-flight* Techniken in Frage [34]. Beide Methoden können durchaus verschiedene Ergebnisse liefern, da die Messungen in unterschiedlichen Ladungsträgerdichte-Regimen durchgeführt werden, können aber auch miteinander kombiniert werden [35]. Die Charakteristika der aktiven Schichten in OFETs hängen von einer Reihe von Faktoren ab. Angemerkt sei, dass sich die elektronische Struktur und die Dynamik der angeregten Zustände organischer Festkörper aufgrund der intermolekularen Kopplung deutlich von denen einzelner Moleküle (oder auch von Lösungen und Edelgasmatritzen) unterscheiden [36]. Neben der Fähigkeit Ladungsträger aus dem Dielektrikum in den organischen Halbleiter zu injizieren, spielt auch der Transport von Ladungsträgern sowohl unmittelbar an der Grenzfläche, als auch im organischen Festkörper (*bulk*) selbst eine Rolle. Hier wiederum sind die molekulare Ordnung, die Kristallinität [37] und die Morphologie der Halbleiterschicht von Bedeutung. Auch die Größe von Molekülen oder Kristallen [38,39] und ihre Form [38,40] können einen Einfluss auf optische Eigenschaften haben. Im Vergleich zu anorganischen Materialien, zeichnen sich molekulare Festkörper durch eine kristallographische Anisotropie aus, sodass die Orientierung bei der Untersuchung von Eigenschaften wie etwa dem Ladungstransport zu berücksichtigen ist.

Morphologische Aspekte sind vor allem für Heterostrukturen von kritischer Bedeutung und müssen daher kontrolliert werden [41,42]. Dies geschieht oftmals über eine Optimierung der Depositionsbedingungen wie etwa der Substrattemperatur oder des molekularen Flusses, kann aber auch durch eine Oberflächenmodifikation des Dielektrikums erreicht werden. Insgesamt sind wohldefinierte Modellsysteme zwingend erforderlich, nicht zuletzt, da die intrinsischen Charakteristika oftmals durch Defekte und Verunreinigungen maskiert sind [43,44]. Die Studie von Einkristallen ist hier von besonderem Interesse, da sie eine direkte Korrelation zwischen molekularem Packungsmotiv und optoelektronischen Eigenschaften erlaubt [33,43,45-47]. Gegenüber Dünnschichten zeichnen sie sich darüber hinaus durch einen deutlich höheren Anteil an freien Ladungsträgern aus [44,48]. Abgesehen davon treten Festkörper molekularer Materialien in verschiedenen Polymorphismen, also unterschiedlichen Kristallstrukturen auf, die die optischen Eigenschaften beeinflussen [49-53]. Alterungsprozesse, die durch Interdiffusion, Entnetzung und Phasentransformationen bei höheren Arbeitstemperaturen

entstehen und eine Veränderungen in der Morphologie mit sich bringen, wodurch die Lebensdauer limitiert wird, treten als Komplikation zusätzlich auf. Auch Luftfeuchtigkeit und Spannungsspitzen während der Operation wirken sich negativ auf die Langzeitstabilität von organischen Bauteilen aus.

Die Entwicklung erster elektronischer Bauteile aus organischen Komponenten war der Startschuss einer rasanten Entwicklung der organischen Elektronik [54-60]: Wie in Abb. 1.2 zu erkennen ist, nahm das Interesse an diesem interdisziplinären Feld in den darauf folgenden Jahren stark zu. Dargestellt ist die Anzahl der Publikationen seit 1955 aus der Datenbank *Web of Science* (*ISI Web of Knowledge*, Thomson Reuters), wobei eine Suche nach dem Stichwort *Organic Electronics* durchgeführt wurde.

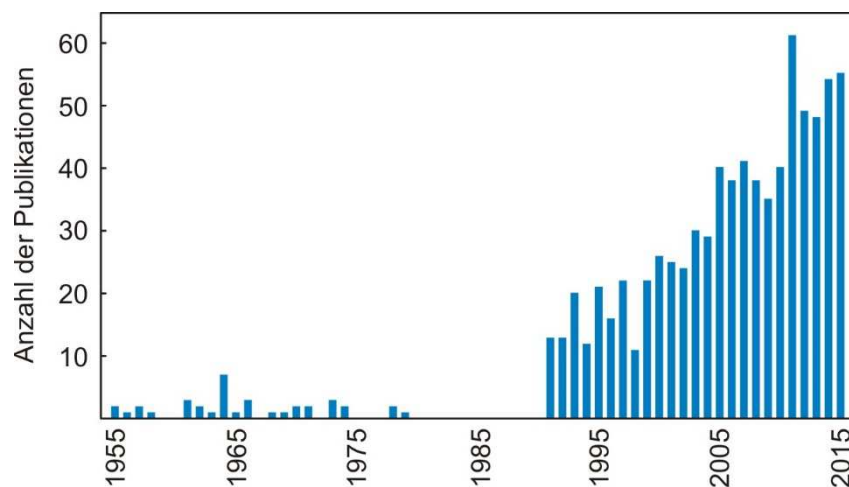


Abb. 1.2: Entwicklung der Grundlagenforschung zur organischen Elektronik in den Jahren 1955-2015. Die Daten zeigen die Anzahl der Publikationen bei einer Suche nach dem Stichwort *Organic Electronics* in der Datenbank *Web of Science* (Stand: 20.07.2016) [61]. Ein sprunghafter Anstieg ist nach 1990 zu vermerken.

Vergleicht man die Ladungsträgerbeweglichkeiten organischer und anorganischer Materialien (s. Abb. 1.3), so erkennt man, dass sich die organische Elektronik sicherlich nicht zur dominierenden Technologieform entwickeln wird. Vielmehr hat sie ergänzenden Charakter, indem neue Anwendungsfelder geschaffen werden. Neben der bereits angesprochenen Tatsache, dass die Herstellung organischer Bauteile relativ kostengünstig ist, können diese auch auf flexiblen Substraten, wie etwa Folien, prozessiert werden. Insgesamt können sehr dünne und leichte elektronische Bauteile realisiert werden. Die Schichtdicken der aktiven Materialien können nur wenige hundert nm betragen, sodass eine Gesamtmasse von nur 1g pro m² erreicht werden kann [23]. Anwendungen stellen etwa Fassaden und Fenster dar, die mit durchsichtigen OPVCs ausgerüstet sind und so die immer weiter steigende Nachfrage nach Energie unterstützend bedienen. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass optoelektronische Eigenschaften chemisch eingestellt werden können [62,63], während bei anorganischen Halbleitern die Bandstruktur auf komplexe Weise verändert werden muss.

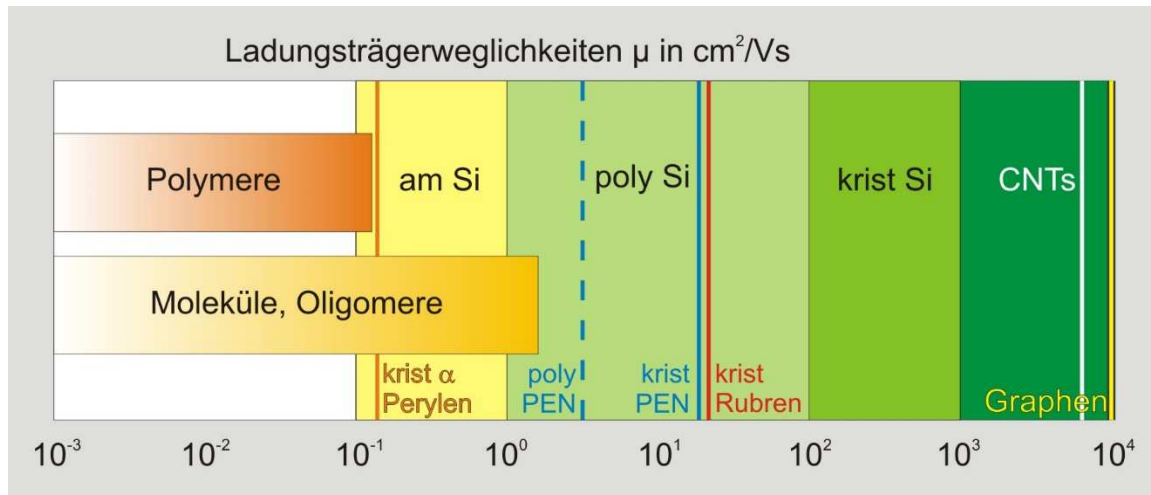


Abb. 1.3: Ladungsträgerbeweglichkeiten organischer und anorganischer Materialien bei 300K. Angaben aus den folgenden Quellen: Polymere, Moleküle, Oligomere, Si in allen Modifikationen (am: amorph, poly: polykristallin, krist: einkristallin) [64]; Pentacen, einkristallin [32]; polykristallin [65]; Rubren einkristallin [33]; Perylen [66]; CNTs [67]; Graphen [68].

Einen Sonderfall hinsichtlich der Ladungsträgermobilitäten stellen sicherlich Bauteile dar, die auf Kohlenstoff-Nanoröhrchen (*Carbon Nanotubes*, CNTs) und Graphen beruhen [67,68]. Hier wird eine Performance erreicht, die durchaus Potential dazu hat mit anorganischen Halbleitern zu konkurrieren. Eine industrielle Umsetzung gestaltet sich allerdings schwierig, da man beispielsweise viele CNTs simultan auf einem Wafer platzieren müsste [69]. Das wesentliche Problem jedoch ist, dass es metallische und halbleitende CNTs und Fragmente des Graphens gibt [70,71].

Diese Beispiele zeigen, dass die Strukturierung oder die selektive Deposition eines organischen Halbleiters (*Organic Semiconductor*, OSC), unabhängig davon, ob nun graphenartige Fragmente, kristalline Dünnschichten oder Einkristalle abgeschieden werden sollen, von entscheidender Bedeutung für die Entwicklung der organischen Elektronik ist.

Integrierte Schaltkreise auf anorganischer Basis konnten durch photolithographische Methoden (s. Abb. 1.4) mit hoher Präzision realisiert werden, allerdings ist dieser *Top-Down* Ansatz nicht auf molekulare Materialien anwendbar. Ursache ist eine erhöhte Sensitivität gegenüber Strahlung und eine mangelnde chemische Stabilität während des Ätzens. Dies hat eine Degeneration und den Einbau von Verunreinigungen zur Folge [72,73].

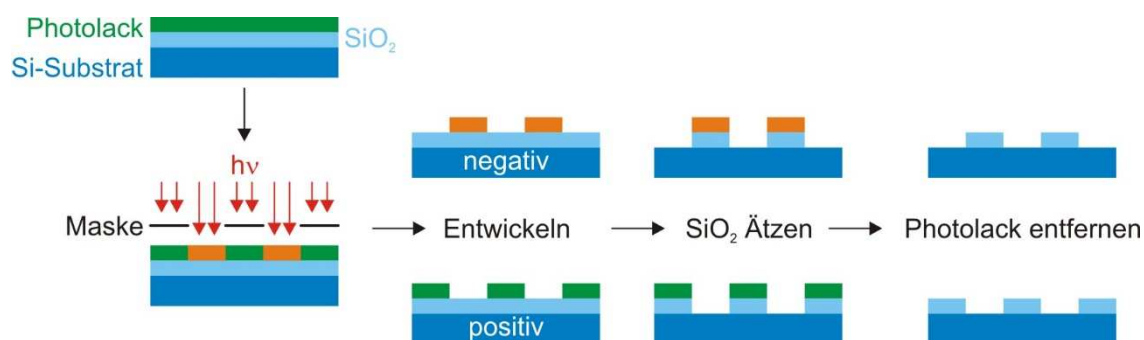


Abb. 1.4: Prinzip der Photolithographie: Nach *Spin-Coating* eines Photolacks wird das Substrat mit UV-Licht bestrahlt. Eine Schattenmaske definiert die Struktur. Je nachdem, ob ein negativer oder positiver Photolack benutzt wird, können belichtete oder unbelichtete Bereiche wieder entfernt werden. Nach dem Ätzen des SiO_2 und erneutem Auflösen des Photolacks erhält man eine Struktur aus SiO_2/Si . Denkbar ist z.B. auch eine metallische Struktur auf einem Wafer.

Für OSCs müssen also alternative Strukturierungsmethoden etabliert werden. Bisher entwickelte Strategien in der Grundlagenforschung sollen im nächsten Unterkapitel erläutert werden.

1.2 Strukturierung organischer Halbleiter

Während vertikale Schichtsysteme in organischen elektronischen Bauteilen durch aufeinanderfolgende Abscheidungsprozesse einfach hergestellt werden können, stellt die laterale Strukturierung eine Herausforderung dar. Eine Möglichkeit ist natürlich das Design der anorganischen Komponenten zunächst zu strukturieren, während ein organischer Halbleiter nachträglich aufgebracht wird [74]. Mittlerweile wurden Vorschläge präsentiert, die eine direkte Strukturierung von OSCs erlauben. Techniken, die darauf abzielen organische, weiche Materie zu strukturieren, werden mit dem Begriff *Soft-Lithography* zusammengefasst. Sie beruhen entweder auf der selektiven Deposition mittels Schattenmasken [75], dem Tintenstrahl- oder Tiefdruck [76-78]. Auch möglich ist ein *Lift-Off* Prozess bei dem die Organik mit einem Stempel aus Polydimethylsiloxan (PDMS) selektiv entfernt wird [79]. Kristalline Strukturen aus Rubren können präpariert werden, indem zunächst ein Polystyrol-Substrat unter Verwendung einer Schattenmaske mit Elektronen bestrahlt wird. Nach der Deposition eines amorphen Rubren-Films und anschließendem Heizen, entstehen kristalline Strukturen genau dort, wo eine Bestrahlung zuvor stattfand. Die kristallinen Domänen sind also gewissermaßen innerhalb der amorphen Schicht eingebettet [80].

Eine andere Methode beruht hingegen auf einer selektiven Nukleation auf zuvor strukturierten Substraten. Dies wurde beispielsweise auf SiO_2 -Substraten, die mit Gold-Inseln oder Streifen strukturiert wurden, demonstriert. Da eine erhöhte Adsorptionsenergie auf den Au-Inseln vorliegt, können molekulare Filme selektiv abgeschieden werden [81-83]. Eine weitere Möglichkeit besteht darin ein solches Substrat mit planaren aromatischen Molekülen, wie etwa Perylen-Tetracarbonsäure Diimid (PTCDI- C_{18}) zu beschichten, die auf Au in paralleler und auf SiO_2 in senkrechter Orientierung wachsen. Bei nachträglicher Deposition eines organischen

Halbleiters mittels OMBD fungieren dann die parallel orientierten Moleküle als Nukleations-schicht, da eine größere Wechselwirkung verglichen zu den senkrecht orientierten Bereichen vorliegt, die durch die π -Systeme vermittelt wird. Auch die planare Konfiguration der Keimlage wird im Wesentlichen durch eine Bindung zwischen Metall und π -System verursacht, während eine Nukleation an den Au/SiO₂- Kanten und ein Wachstum in senkrechter Orientierung auf dem inerten SiO₂ stattfindet [84]. In einem ähnlichen Ansatz können Cu-Elektroden mit Cu-Tetracyanochinodimethan (Cu-*Tetracyanoquinodimethane*, Cu-TCNQ) modifiziert und auf diese Weise Nukleationszentren geschaffen werden [85]. Die chemische Terminierung einer Oberfläche kann mit sogenannten Selbst-Organisierten Monolagen (*Self-Assembled Monolayers*, SAMs) modifiziert werden. In Kombination mit dem Mikrokontakt Druck (*Microcontact Printing*, μ CP) kann auch eine Strukturierung realisiert werden [86]. Dieser Ansatz wurde zunächst für eine lateral-strukturierte Mineralisation aus Lösung von Einkristallen des Calcits demonstriert [87]. Später konnten neben ZnO-Nanostäbchen [88], Metall-Organischen Gerüsten (*Metal-Organic Frameworks*, MOFs) [89] auch organische Halbleiter [90] selektiv abgeschieden werden. In Kombination mit Gasphasendeposition konnten schließlich auch Einkristall-Transistor Arrays lagegeregelt hergestellt werden [91,92].

Abgesehen davon, dass diese Methode erfolgreich umgesetzt werden konnte, werden zugrunde liegende Mechanismen der selektiven Nukleation auf SAMs kontrovers diskutiert, so dass verschiedenste Argumente präsentiert wurden. Frühe Studien behandelten das Wachstum des Pentacens auf dielektrischen Substraten und beobachteten eine erhöhte Homogenität der Dünnschichten, wenn die Oberflächen zuvor mit Alkyl-SAMs beschichtet wurden. Dieser Effekt wurde einer modifizierten Oberflächenenergie zugeordnet [93]. Auf der anderen Seite wurde keine signifikante Veränderung hinsichtlich der Nukleation und des Wachstums von Pentacen auf Organothiols-SAMs auf Au(111) beobachtet, wenn verschiedene funktionelle Gruppen (wie CH₃, OH, COOH, CF₃) an der Oberfläche angeboten wurden [94], obwohl diese deutlich unterschiedliche Eigenschaften hinsichtlich ihrer Benetzbarkeit mit Wasser zeigen. In diesem Fall hatte die Rauigkeit der Substrate einen starken Einfluss auf das Wachstum molekularer Dünnschichten. Bei erhöhter Temperatur hingegen findet ein selektives Wachstum von Pentacen auf oxidierten Si-Substraten statt, die mit Trichlorsilan-SAMs unterschiedlicher Terminierung strukturiert wurden [95]. In diesem Fall fungieren fluoridierte Spezies als passivierende Schicht, während eine Nukleation auf methylterminierten SAMs einsetzt. Anhand dieser Beispiele wird die Bedeutung der Substrattemperatur bei der selektiven Deposition organischer Halbleiter klar. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, SAMs aus aliphatischen und aromatischen Thiolen miteinander zu vergleichen. Auf Strukturen solcher SAMs konnte beispielsweise eine selektive Kristallisation des Anthracens auf Terphenyl-Thiolaten beobachtet werden. Hier wurden die Substrate mehrfach in eine Anthracen-Lösung getaucht, sodass nach Verdampfen des Lösemittels eine selektive Kristallisation einsetzt (*Dip-Coating*) [80]. Die Autoren dieser Arbeit schlagen vor, dass eine heteroepitaktische Übereinstimmung der aromatischen SAMs mit dem darauf abgeschiedenen organischen Halbleiter vorteilhaft für eine Nukleation sei. Allerdings erscheint eine solche Annahme in Anbetracht der Rauigkeit der verwendeten Au-Substrate [96] und der damit einhergehenden vergleichsweise kleinen Domänengröße der SAMs diskussionswürdig. Einen weiteren Ansatz zur selektiven Nukleation organischer Halbleiter wie Pentacen, Rubren und C₆₀ stellt die Methode von Briseno *et al.* dar. Er beruht darauf,

dass Nukleationszentren in Form von dicken Ethoxysilan-Strukturen gedruckt werden, während Gasphasentransport unter Schutzatmosphäre bei erhöhter Temperatur zur Deposition verwendet wird [91]. Die dort geschilderte Analyse zeigt, dass die gestempelten Bereiche eine erhöhte Rauigkeit gegenüber dem Substrat aufweisen. Ein Vergleich mit gestempeltem Ethoxysilan auf ebensolchen SAMs zeigt, dass in dem Fall die Rauigkeit der entscheidende Faktor ist und nicht ein chemischer Kontrast. Die Auffassung, dass eine raue Oberflächentopographie die Selektivität induziert wurde durch weitere Arbeiten der Bao-Gruppe untermauert, bei denen entweder oligomere Fragmente des PDMS [97] oder Bündel aus CNTs [98] auf SiO₂ gestempelt wurden, an denen OSC-Kristalle nukleieren und wachsen.

Sehr verwandt mit SAMs sind sogenannte Langmuir-Blodgett Filme, die ebenfalls zur Untersuchung der selektiven Nukleation von 3(5)-(9-Anthryl)-Pyrazol (ANP) [99] und Perylen [100] benutzt wurden. Dabei wurden Strukturen aus Langmuir-Blodgett Filmen auf Mica-Substraten präpariert, die eine Modulation hinsichtlich ihrer Dichte aufweisen, wobei dicht gepackte Filme passivierend wirkten. Dieses Bild wird zusätzlich durch Simulationen der molekularen Dynamik gestützt, bei denen die Nukleation von Perylen auf Alkyl-SAMs unterschiedlicher Packungsdichte untersucht wurde [101,102]. Dabei wurde gefolgert, dass die Packungsdichte eines SAMs die mittlere quadratische Verschiebung des Adsorbats beeinflusst, sodass insgesamt ein diffusionsgesteuerter Prozess vorliegt. Zu bemerken ist an dieser Stelle, dass das anfängliche Haften vernachlässigt wurde.

Das Farbstoffmolekül Perylen (C₂₀H₁₂) stellt ein hervorragendes Modellsystem zu Untersuchungen des Nukleationsverhaltens organischer Halbleiter auf SAMs dar. Abgesehen davon, dass es eine beachtenswerte Ladungsträgermobilität in der kristallinen Phase zeigt und der daraus resultierenden Tatsache, dass Feldeffekttransistoren realisiert werden können [66], zeichnen sich kristalline Strukturen auch durch eine intensive Fluoreszenz aus [103]. Dies ermöglicht eine einfache und effiziente Detektion nukleierter Kristallite mit Hilfe der Fluoreszenz-Mikroskopie. Umgekehrt kann die Abwesenheit von Kristallen überzeugend bestätigt werden. Abgesehen davon zeichnet sich Perylen durch eine vergleichsweise niedrige Sublimationsenthalpie und hohe Diffusivität aus [104,105]. Da auch das anfängliche Haften bereits bei Raumtemperatur eine starke Abhängigkeit gegenüber einer Oberflächenmodifikation aufweist, ist kein zusätzliches Heizen des Substrats notwendig, wie dies bei ausgedehnten Systemen (z.B. Pentacen und C₆₀) der Fall ist. Insgesamt resultiert daraus ein hervorragendes selektives Nukleationsverhalten, welches man sich als Modellsystem zu Nutze machen kann.

1.3 Die Polymorphismen des Perylen

Neben einer kontrollierten Nukleation, hängt die Realisierung von organischen elektronischen Bauteilen auch davon ab, ob die optischen Eigenschaften der aktiven Materialien zuverlässig eingestellt werden können. Insgesamt hängen sie von einer Reihe von Faktoren ab, die im vorherigen Abschnitt diskutiert wurden. Eine zusätzliche Komplikation ergibt sich aus der Existenz von Polymorphismen [106], d.h. verschiedenen Kristallstrukturen eines Systems, die die elektronische Struktur beeinflussen [49-53]. Ist man allerdings in der Lage verschiedene Pha-

sen eines Materials zu züchten, so verfügt man über interessante Modellsysteme für die Untersuchung der Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung, die miteinander verglichen werden können, wobei geringfügige Veränderungen in der Kristallstruktur mit optischen Eigenschaften unmittelbar in Verbindung gebracht werden können. Eine Schwierigkeit besteht auch darin, Einkristalle mit für die Spektroskopie geeigneten Dimensionen zu präparieren. So sollten isolierte organische Kristalle möglichst ausgedehnt und gleichzeitig möglichst dünn sein, da sonst z.B. die Absorption nicht in Transmission, sondern in Reflexion gemessen werden muss. Abgesehen von Veränderungen in der Polarisation, muss hier das Absorptionsspektrum aus der Kramers-Kronig Relation berechnet werden, wobei experimentell eine nur endliche Spektralbreite zur Verfügung steht. Um den Polymorphismus organischer Kristalle zu kontrollieren, wurden diverse Methoden vorgestellt, die unter anderem auf der Variation und Optimierung von thermodynamischen Wachstumsbedingungen oder auf dem Wachstum in nanoporösen Matritzen (*Nanoscale Confinement*) und anderen Nukleationskeimen beruhen [107-110]. Trotz erheblicher Anstrengungen der Grundlagenforschung rationale Ansätze zur phasen-selektiven Zucht von organischen Einkristallen zu entwickeln, bleibt dies in vielen Fällen eine Herausforderung.

Perylen existiert in zwei bekannten Konfigurationen und ist damit auch für spektroskopische Zwecke ein interessantes Modellsystem. Beide Phasen sind monoklin und weisen eine $P2_1/c$ -Symmetrie auf. Man unterscheidet dabei zwischen α - und β -Phase, die vier beziehungsweise zwei Moleküle pro Einheitszelle aufweisen. Die molekulare Struktur ist zusammen mit den beiden Kristallstrukturen schematisch in Abb. 1.5 dargestellt. Man spricht im Fall der α -Phase auch von einer dimeren, während die β -Phase als monomere Struktur bezeichnet wird, die einem sogenannten γ -Packungsmotiv zugeordnet werden kann [111]. Im Vergleich dazu, wächst Pentacen im *Herringbone Face-on-Edge* Motiv.

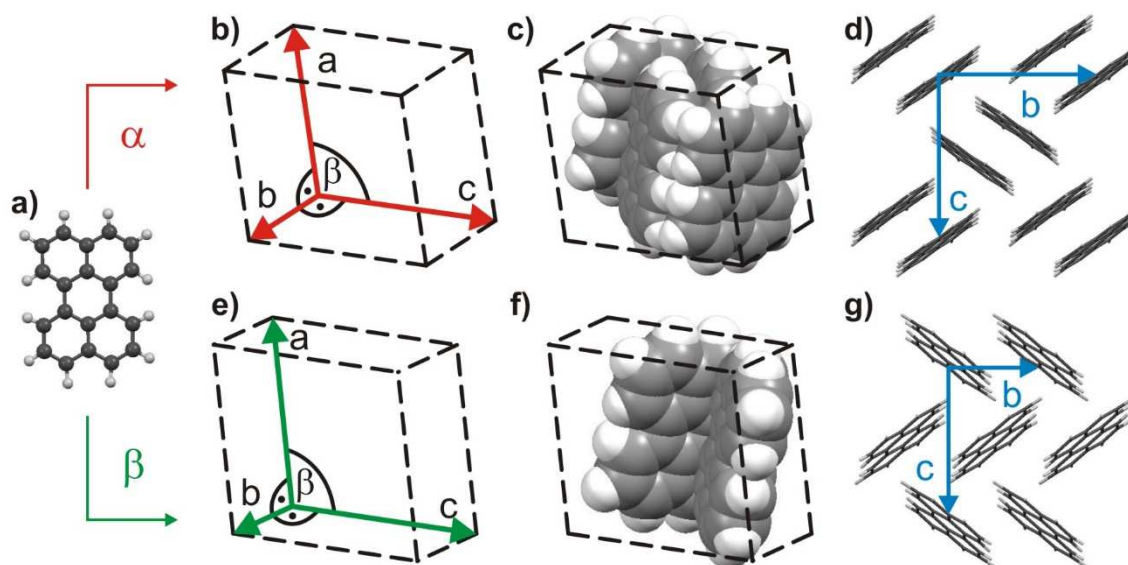


Abb. 1.5: (a) Molekulare Struktur des Perylen und (b,c,e,f) die Einheitszellen und das jeweilige Arrangement der Moleküle in der α - (oben) und β -Phase (unten) zusammen mit den entsprechenden Ansichten entlang a^* in (d,g). Die Gitterparameter betragen für die α -Phase $a = 10,24\text{\AA}$; $b = 10,79\text{\AA}$; $c = 11,13\text{\AA}$; $\beta = 100,92^\circ$ und für die β -phase: $a = 9,76\text{\AA}$; $b = 5,84\text{\AA}$; $c = 10,61\text{\AA}$; $\beta = 96,77^\circ$ [111].

Als Konsequenz der unterschiedlichen Packungsmotive der beiden Polymorphismen ergeben sich auch verschiedene Lumineszenz- und Absorptions- Charakteristika [112-114]. Auch für den Ladungstransport werden verschiedene Mobilitäten vorhergesagt [115]. Leider ist eine direkte experimentelle Verifikation dessen und im Allgemeinen eine detaillierte spektroskopische Untersuchungen bisher nur erschwert möglich gewesen, da insbesondere die Zucht β -Phase eine Herausforderung darstellt. Diese Tatsache könnte damit verbunden sein, dass eine irreversible Phasentransformation von der β - in die α -Phase stattfinden kann, während letztere bis zum Schmelzpunkt stabil ist [111].

Bisher wurde die Zucht von Perylen-Kristallen aus Lösung [111,112,116] und aus der Gasphase [7,113,114,117] dokumentiert, wobei eine bevorzugte Kristallisation der α -Phase vorlag. Daneben wurden auch einige alternative Strategien zur Zucht der β -Phase entwickelt: Durch Pipettieren gesättigter Tropfen einer Perylen-Lösung auf Glas und einem anschließendem, schnellen Kühlvorgang, konnte die bevorzugte Bildung von β -Kristallen beobachtet werden, was eher auf einen kinetisch, als einen thermodynamisch kontrollierten Prozess hindeutet [118,119]. Eine andere Methode basiert auf sogenannten *Surfactants*: Dabei werden bei der Zucht aus Lösung Tenside hinzugefügt, die grenzflächenaktiv sind und das Kristallwachstum beeinflussen. Für Perylen konnte unter Zuhilfenahme des kationischen Tensids Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) und einer Variation der CTAB-Konzentration eine polymorph-selektives Wachstum erzielt werden [120]. Ein Nachteil dieser Methode ist, dass die resultierenden Kristallite mit nur einigen Mikrometern im Durchmesser relativ klein sind und so optische Untersuchungen erschweren. Vor kurzem zeigten Urbelis und Swift, dass eine Polymorph-Selektivität bei der Kristallisation von Perylen aus Lösung auf SAMs unterschiedlicher chemischer Terminierung erzielt werden kann [121]. Insgesamt wurden alle bisherigen optischen Studien an Perylen-Kristallen ohne eine mikroskopische Untersuchung der Oberflächen und ihrer morphologischen Eigenschaften durchgeführt, wodurch Defekte vernachlässigt wurden. Darüber hinaus wurde die Tracht der Kristalle in einigen Fällen fälschlicherweise beschrieben, sodass auch kristallographische Richtungen unkorrekt gekennzeichnet und mit polarisationsaufgelösten Spektren korreliert wurden [7,103,113,116,120].

Nachdem die historische Entwicklung der organischen Elektronik geschildert und eine Kontrolle über Nukleation und Polymorphismus als wesentliche Aspekte bei der Entwicklung von Bauteilen herausgearbeitet wurden, sollen nun die Ziele der vorliegenden Arbeit definiert werden.

1.4 Ziele der vorliegenden Studie

Die Polymorphismen des Perylen bilden ein exzellentes Modellsystem zur Untersuchung fundamentaler optoelektronischer Anregungen in verschiedenen kristallinen Konfigurationen. Voraussetzung und gleichzeitig Herausforderung ist die Zucht geeigneter Einkristalle. Hier werden verschiedene Methoden zur Zucht der α - und β -Phase des Perylens präsentiert. Dabei wird sowohl die Zucht aus Lösung, als auch das Wachstum durch Sublimation hinsichtlich einer Polymorph-Selektivität näher beleuchtet. Eine verlässliche Methode zur kontrollierten Präparation wohldefinierter, ausgedehnter, dünner Plättchen beider Phasen wird dabei erarbeitet,

die auf einer flüssigkeitsvermittelten Kristallisation [122] im Vakuum basiert. Eine Kombination aus Röntgenbeugung (*X-Ray Diffraction*, XRD) und Rasterkraftmikroskopie (besser bekannt als *Atomic Force Microscopy*, AFM) ermöglicht die vollständige Beschreibung der auftretenden Kristall-Trachten. Darüber hinaus erlaubt die AFM eine detaillierte morphologische Charakterisierung von Perylen-Einkristallen und die Identifikation von strukturellen Defekten. Hochgeordnete Einkristalle beider Phasen werden schließlich auch optisch charakterisiert, indem die Fluoreszenz spektral aufgelöst gemessen wird. Ein elementares Werkzeug dieser Studie ist die Konfokale *Laser-Scanning* Fluoreszenz Mikroskopie (*Confocal Laser-Scannig Fluorescence Microscopy*, CLSM). Sie erlaubt neben der eindrucksvollen Darstellung verschiedener Phasen des Perylens auch eine räumlich aufgelöste spektrale Information der Fluoreszenz zu messen.

Die CLSM wird insbesondere bei der Untersuchung der Nukleation von Perylen auf Selbst-Organisierten Monolagen verwendet. In diesem Teil der Arbeit ist ein fundamentales Verständnis der Nukleation auf verschiedenen chemisch terminierten aliphatischen Thiolaten Ziel, wobei einige bereits angesprochene Mechanismen aus Kap. 1.2 als Vergleich herangezogen werden. Eine mikrostrukstrukturierte Oberflächenmodifikation wird mittels μ CP von SAMs realisiert, während Perylen durch Organische Molekularstrahldeposition (*Organic Molecular Beam Deposition*, OMBD) abgeschieden wird (s. Abb. 1.6).

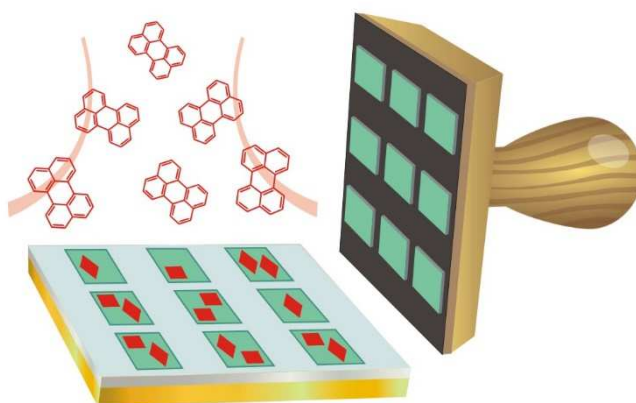


Abb. 1.6: Skizze zur Strukturierung eines Au-Substrates mit aliphatischen Thiolen und der anschließenden Deposition von Perylen durch OMBD, mit dem Ziel eine selektive Nukleation von Kristallen zu erreichen und elementare Mechanismen der Selektivität zu verstehen.

Abgesehen von der chemischen Zusammensetzung eines SAMs, wird auch der Einfluss der Rauigkeit der Au-Substrate auf die Nukleation durch Variation der Kristallinität untersucht. Darüber hinaus wird sich zeigen, dass der Idealfall einer tatsächlichen, selbst-organisierten molekularen Monolage vor Allem beim μ CP nicht notwendigerweise vorliegt, sondern dass oft Multilagen transferiert werden, die mikroskopische Tropfen bilden können und die Nukleation und das Wachstum von Perylen beeinflussen. Diese Tatsache wird weiterhin dadurch abstrahiert, dass die Befunde zum flüssigkeitsvermittelten Wachstum aus dem ersten Teil der Arbeit nun auch hier angewandt werden, indem mikroskopische Tropfen eines Silikonöls gestempelt werden und eine Selektivität der Nukleation von Perylen versprechen.

Bevor die Resultate geschildert werden, erfolgt zunächst eine Vorstellung der relevanten experimentellen Techniken der Charakterisierung und der Präparation, wobei auf die Besonderheiten und Limitationen der Methoden eingegangen wird.

Kapitel 2

Methoden der Charakterisierung

In diesem Kapitel sollen die Techniken, die zur morphologischen und strukturellen Charakterisierung von Perylen-Dünnschichten und Kristallen verwendet wurden, kurz erläutert werden. Bevor Methoden der Mikroskopie beschrieben werden, erfolgt zunächst eine Schilderung der Charakterisierung der Benetzbarkeit einer Oberfläche mittels Kontaktwinkelmessungen.

2.1 Kontaktwinkelmessungen

Beschichtet man ein Substrat mit einem SAM, so kann anhand der Benetzbarkeit mit Wasser oder auch mit anderen Flüssigkeiten unmittelbar überprüft werden, ob die Oberfläche tatsächlich der chemischen Terminierung entsprechend modifiziert wurde. Der Kontaktwinkel eines Tropfens ist dabei ein Maß für die Benetzbarkeit. Er ist gegeben durch die Young-Gleichung [123]:

$$\gamma_{LG} \cos \theta = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} \quad (1)$$

Dabei bezeichnen die γ_i die Oberflächenenergien der dabei auftretenden Grenzflächen. Die Abkürzungen wurden hier aus dem Englischen adaptiert und kennzeichnen die drei Aggregatzustände: *gas* (*G*), *liquid* (*L*) und *solid* (*S*). Zerfließt ein Tropfen auf einer Oberfläche, so ist der Kontaktwinkel klein. Wird eine Benetzung nicht begünstigt und man beobachtet ein abperlendes Verhalten, so ist der Kontaktwinkel größer als 90°.

Abgesehen von einer reinen Charakterisierung der Oberfläche ermöglichen es Kontaktwinkelmessungen auch, Aussagen bezüglich der thermischen Stabilität einer monomolekularen Beschichtung zu treffen. Wird z.B. beim Heizen im Vakuum eine Temperatur erreicht, bei der eine vollständige Desorption der Beschichtung stattfindet, so sollte der Kontaktwinkel anschließend dem, eines unbeschichteten Substrates, entsprechen. Dies stellt damit eine effiziente Art und Weise dar, mit der überprüft werden kann, ob ein SAM während eines Experiments bei höheren Temperaturen intakt bleibt. Auch wäre es potentiell denkbar, dass die Deposition eines weiteren Materials aus der Gasphase, den SAM beschädigt. Hier können wieder Kontaktwinkelmessungen herangezogen werden, wobei das zusätzlich aufgebrachte Material

mit einem Lösemittel abspülbar sein sollte. Detaillierte Untersuchungen der thermischen Stabilität mittels temperaturprogrammierter Desorption (oder auch Thermodesorptions-Spektroskopie, TDS) sind im Rahmen dieser Studie daher nicht notwendig.

2.2 Methoden der Mikroskopie

2.2.1 Optische Mikroskopie

Das optische Mikroskop ermöglicht eine erste, schnelle Sichtung einer Probe. Bilder von Kristallen und Oberflächen wurden mit einem Leitz Metalloplan Mikroskop mit verschiedensten Objektiven sowohl in Transmission, als auch in Reflexion aufgenommen. In einigen Fällen wurde zusätzlich ein Polarisationsfilter in den Strahlengang eingebaut, um etwa kristalline Domänen sichtbar zu machen. Die Polarisationssebene des Lichts kann dabei unter Zuhilfenahme eines zweiten Polarisators ermittelt werden. Auf das allgemeine Prinzip eines Mikroskops soll hier allerdings nicht eingegangen werden. Trotz seiner Leistungsfähigkeit, stößt das optische Mikroskop bei Dünnschichten organischer Halbleiter an seine Grenzen, da das relativ niedrige Auflösungsvermögen (insgesamt begrenzt durch das sogenannte Abbe-Limit) es nicht notwendigerweise erlaubt, die Morphologie individueller molekularer Inseln deutlich zu veranschaulichen. Hierzu eignen sich hochauflösende Techniken, wie die Rasterelektronen- oder die Rastertkraft- Mikroskopie.

2.2.2 Rasterelektronen-Mikroskopie

Bei der Rasterelektronen Mikroskopie (*Scanning Electron Microscopy*, SEM) *scannt* ein mittels Magnetspulen fokussierter Elektronenstrahl eine Probenoberfläche, während verschiedenste Wechselwirkungsmechanismen zur Abbildung genutzt werden können (Abb. 2.1 a).

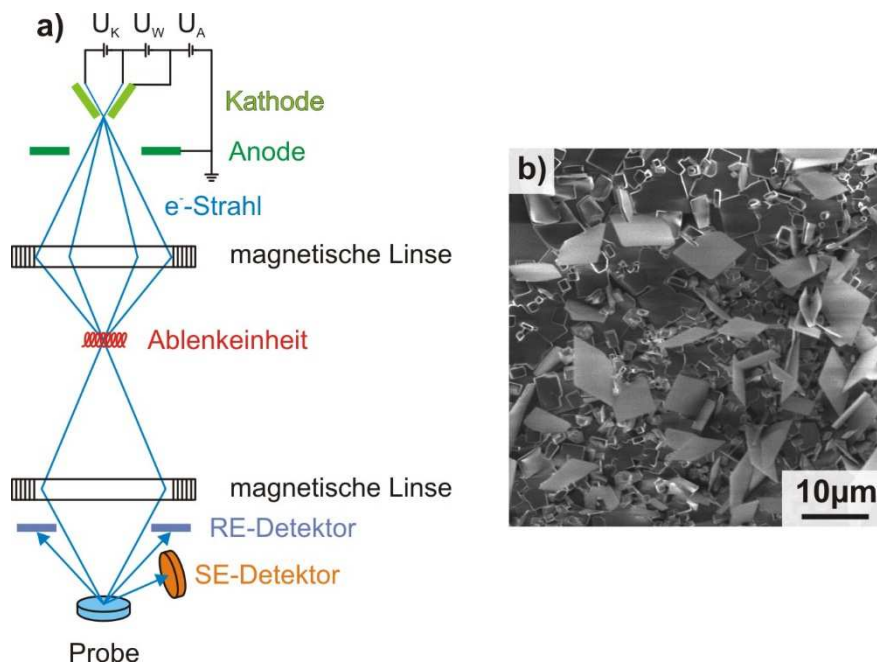


Abb. 2.1: (a) Funktionsprinzip eines Rasterelektronenmikroskops. Ein Elektronenstrahl wird über magnetische Linien und Ablenkeinheiten gesteuert und auf die zu rasternde Probe fokussiert. Je nach Messmodi (im Text erläutert) kommen unterschiedliche Detektoren zum Einsatz. (b) Beispiel einer SEM-Aufnahme von Perylen-Kristallen.

Sekundärelektronen beispielsweise, die durch inelastische Streuung aus den obersten Lagen einer Probe emittiert werden, eignen sich besonders, um die Topographie eines Objektes darzustellen, wobei hier vor allem Flächenneigungs- und Kantenkontraste relevant sind. Rückgestreute Elektronen hingegen können einen Materialkontrast liefern, der allerdings je nach Probe vom topographischen Kontrast überlagert sein kann. Weitere Signaltypen sind beispielsweise Augerelektronen, Röntgenstrahlung (charakteristische Strahlung und Bremspektrum) und Kathodolumineszenz. Das Auflösungsvermögen hängt von der Arbeitsspannung und der Messmethode ab und wird für Sekundärelektronen im Wesentlichen durch den Durchmesser des Elektronenstrahls bestimmt. Damit kann ein Auflösungsvermögen auf Nanometer-Skala erzeugt werden. Neben einem hohen Auflösungsvermögen, geht damit auch eine sehr hohe Tiefenschärfe einher. Organische Halbleiter können allerdings nicht hochaufgelöst untersucht werden, da vor allem bei höheren Beschleunigungsspannungen nach kurzer Zeit Strahlenschäden auftreten. Ernst Ruska erhielt für seine Arbeiten zur Elektronenoptik und die Erfindung des Elektronenmikroskops 1986 den Nobelpreis für Physik.

Messungen am Rasterelektronenmikroskop, die in dieser Arbeit präsentiert werden, wurden unter Aufsicht von Herrn Michael Hellwig (Struktur- und Technologieforschungslabor des Wissenschaftlichen Zentrums für Materialwissenschaften (WZMW), Philipps-Universität Marburg) durchgeführt. Dazu wurde ein JSM-7500F (Jeol) Elektronenmikroskop, welches mit einer Feldemissionskathode ausgestattet war, benutzt. Typischerweise liegen die Arbeitsspannungen bei 2-5kV. Aufladungseffekte, die besonders bei Messungen an Isolatoren auftreten, können das Bild stören oder verzerren und können dadurch eliminiert werden, dass die Probe mit einer dünnen Schicht (3nm) eines leitenden Materials (hier Platin) durch *Sputtern* beschichtet wird. Dies trifft auch auf organische Kristalle zu, die eine Dicke von einigen μm haben und wurde in dieser Arbeit angewandt. Für dünne Schichten und Kristalle mit einigen 100nm

Dicke oder Dünnschicht ist eine Platin-Beschichtung hingegen nicht notwendig. Als Substrate eignen sich oxidierte Si-Wafer, die keine Aufladungseffekte zeigen. Diese werden auf dem Probenhalter mit einer Suspension aus Graphit-Flocken in einem Alkoholgemisch fixiert. Das Lösemittel verdunstet dabei, während die Graphit-Flocken den Kontakt zur Probe sicherstellen.

Während das SEM eine hohe laterale Auflösung besitzt, kann die topographische Beschaffenheit einer Probe allerdings nur erahnt werden, da Höhen und Schichtdicken nicht gemessen werden können. Hierzu eignet sich die Rasterkraft-Mikroskopie, die nun vorgestellt wird.

2.2.3 Rasterkraft-Mikroskopie

Die Rasterkraft Mikroskopie ist eine Methode, bei der eine Oberfläche mit Hilfe einer Spitze, die sich am Ende einer Balkenfeder (*Cantilever*) befindet, abgetastet wird. Eine solche Spitze besteht aus Silizium (oder Si_3N_4) und hat einen Spitzenradius von bis zu 10nm. Die Präparation erfolgt durch die Anwendung von Ätztechniken ausgehend von einem Si-Wafer. Das Rastern des Messbereichs wird über Piezoaktuatoren gesteuert. Dabei ist ein Laserstrahl auf den Cantilever fokussiert, der wiederum reflektiert wird und schließlich auf eine Vier-Quadranten Photodiode trifft. Diese misst die Auslenkung des Cantilevers, die infolge einer Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche auftritt und in ein topographisches Bild übersetzt werden kann. Das Funktionsprinzip ist in Abb. 2.2 dargestellt.

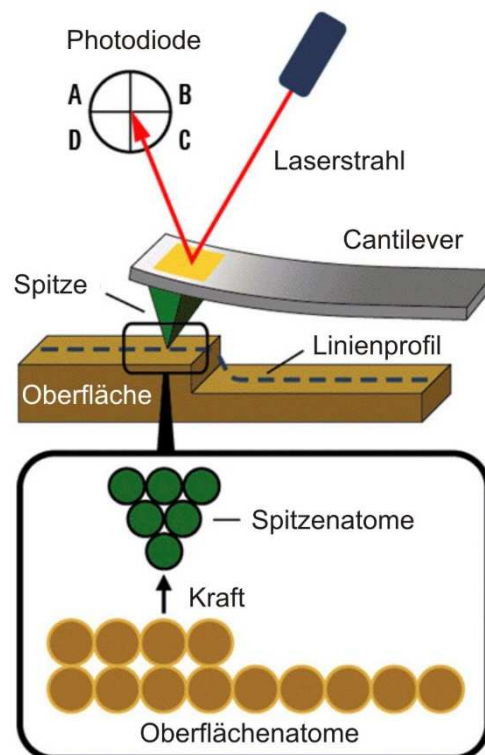


Abb. 2.2: Funktionsprinzip eines AFMs (im Text erläutert).

Das Regelsignal ist dabei die Auslenkung, die über eine PID-Regelung konstant gehalten wird (konstante Kraft). Die PID-Parameter beeinflussen auch die Auflösung. Im Wesentlichen ist hierbei der integrale Teil relevant. Je höher dieser gewählt wird, desto höher die laterale Auflösung. Allerdings wird ab einem kritischen Wert ein Rückkoppelmechanismus erzeugt, der zu Oszillationen des Regelsignals führt. Sehr glatte Proben können alternativ auch in einem konstanten Höhenmodus vermessen werden, indem die Regelparameter sehr klein gewählt werden. Eine konstante Kraft wird eingestellt, indem eine vordefinierte Spannung gewählt wird, die auf der Photodiode erzeugt werden soll. Für dünne Schichten organische Halbleiter eignet sich eine Auflagekraft, die auf der Photodiode einem Spannungsunterschied von 0,2V entspricht, der beim Annähern der Spitze an die Oberfläche und der damit verbundenen Auslenkung des Cantilevers entsteht. Je nach Organik kann durch Wahl einer entsprechenden Auflagekraft die Probe auch beschädigt werden. Aus diesem Grund wurde auch ein intermediärer Modus entwickelt, der eine weiche Oberfläche schont, indem der *Cantilever* bei einer Resonanzfrequenz vertikal oszilliert, satt in unmittelbarem Kontakt mit der Oberfläche zu sein. Die Resonanzfrequenzen liegen dabei typischerweise bei 300kHz. Je höher die Frequenz ist, desto schneller kann ein Messbereich gerastert werden. Die Schwingung, deren Amplitude als Regelsignal verwendet wird, wird auch hier über Piezoelemente angeregt. Dies kann aber auch realisiert werden, wenn der *Cantilever* eine magnetische Beschichtung hat und eine Spule ein Wechselfeld erzeugt. Die Dämpfung ist für die magnetische Anregung reduziert, sodass auch Messungen in Lösungen durchgeführt werden können. Insgesamt ist die laterale Auflösung im sogenannten *Tapping*-Modus etwas höher als im Kontakt-Modus.

Die Position der Piezoaktuatoren kann über zusätzliche induktive Sensoren gemessen und nachgeregelt werden (*Closed Loop Mode*). Dieser Modus erlaubt, dass ein Messbereich stabil bleibt, während im *Open Loop* Modus eine gewisse *Drift* vorliegt. Auch andere Effekte wie Kriechen (*Creeping*), Nichtlinearitäten und eine laterale Hysterese werden dadurch weitestgehend eliminiert. Als *Creeping* wird dabei der Effekt bezeichnet, bei dem ein Piezoelement nach Anlegen einer konstanten Spannung (zu Beginn einer Messung) eine Änderung der Auslenkung mit der Zeit erfährt. Dies zeigt sich dann in elongierten Strukturen, die abgebildet werden. Darüber hinaus können im *Closed-Loop Mode* Kraft-Abstands-Kurven gezielt an einer gewünschten Position durchgeführt werden. Hierbei wird die Spitze mit einer definierten Auflagekraft in die Probe hineingedrückt und wieder weggezogen, während die Auslenkung des Cantilevers und damit die dabei wirkenden Kräfte gemessen werden. Für Messungen an Luft erfolgt bei einem kritischen Abstand ein *Snap-In* der Spitze. Wird die Spitze wieder von der Oberfläche entfernt, so ist eine gewisse Federkraft notwendig, um die sie von der Oberfläche zu separieren. Dies liegt daran, dass eine Oberfläche an Luft Wasser adsorbiert, welches dann als dünner Film vorliegt und Kapillarkräfte zur Spitze vermittelt. Diese zur Separation notwendige Arbeit ist damit ein Maß für die Adhäsionsenergie zwischen der Oberfläche und der Spitze. Im $F(z)$ -Daigramm entspricht die Arbeit der Fläche, die von Grundlinie (Annähern) und $F(z)$ -Kurve eingeschlossen wird. Substrate die mit SAMs unterschiedlicher Hydrophobizität beschichtet wurde, sollten neben unterschiedlichen Benetzbarkeitseigenschaften auch Wasser aus der Luft in unterschiedlichem Maße adsorbieren, was sich letztlich in verschieden stark ausgeprägten Kapillarkräften widerspiegelt. Ein Beispiel einer $F(z)$ -Messung ist in Abb. 2.3 b) gezeigt. Im UHV können die attraktiven (van der Waals) und repulsiven (Coulomb- und Pauli-

Repulsion) Kräfte einer frei von unerwünschten Adsorbaten vorliegenden Oberfläche gemessen werden (Abb. 2.3 a).

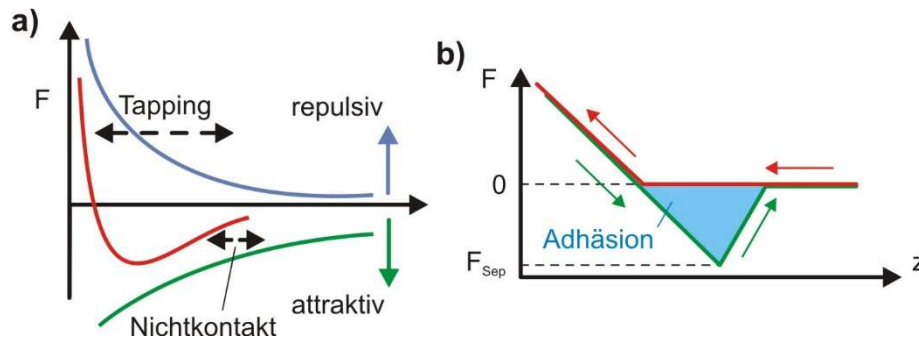


Abb. 2.3: (a) Attraktive und Repulsive Wechselwirkungen und das resultierende Lennard-Jones Potential, das bei der AFM auftritt. Typische Arbeitsbereiche der verschiedenen Modi sind gekennzeichnet. (b) Beispiel einer $F(z)$ -Kurve: Die blau markierte Fläche repräsentiert die Adhäsionsenergie, die dafür notwendig ist, die Spitze von der Oberfläche zu separieren.

Das AFM bietet auch einen tribologischen Zugang. Beispielsweise erfährt ein Cantilever im Kontakt-Modus beim Rastern auch Reibungskräfte, die zu einer dihedralen Verdrehung des *Cantilevers* führen. Da der *Laserspot* auf der Photodiode dadurch in horizontaler Richtung eine Ablenkung erfährt, kann ein Reibungskraftbild erstellt werden. Im Gegensatz dazu wird bei der dynamischen lateralen Reibungskraft Mikroskopie (*Dynamic Lateral Force Microscopy*, DLFM) ein *Cantilever* in lateraler Richtung zur Oszillation angeregt. Die Schwingung erfährt an der Oberfläche eine Dämpfung der Amplitude, die aufgezeichnet wird. Diese Methode ermöglicht es beispielsweise Strukturen aus SAM unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung abzubilden, da die laterale Amplitude mit der Terminierung moduliert wird.

Eine mit der AFM sehr verwandte Technik ist die Rastertunnel Mikroskopie (*Scanning Tunneling Microscopy*, STM), bei der im Vergleich zur AFM eine Spannung zwischen Spitze und Probe angelegt wird. Der Tunnelstrom stellt dann das Messsignal dar, welches in eine Topographie übersetzt wird. Der Vorteil der AFM gegenüber der STM besteht in der Tatsache, dass auch die Morphologie von Isolatoren abgebildet werden kann. Atomar aufgelöste Messungen können aber nur im Ultrahochvakuum (UHV) im Nichtkontaktmodus erzielt werden. An Luft ist dies nur limitiert möglich. Nichtsdestotrotz kann mit hochauflösenden, sehr feinen Messnadeln, deren Spitzenradien 1nm betragen, eine molekulare Auflösung erzielt werden. Insgesamt repräsentieren die AFM und die STM elementare Messtechniken, die die Entwicklung der organischen Elektronik maßgeblich beeinflussten. Für die Entwicklung des STMs erhielten Gerd Binnig und Heinrich Rohrer im Jahr 1986 den Nobelpreis für Physik.

Abb.2.4 a) zeigt nun ein Beispiel einer AFM-Messung von spärlichen Au-Nanopartikeln die auf eine Mica-Oberfläche aufgeschleudert wurden. Dabei wird die im *Tapping*-Modus aufgenommene Topographie dargestellt, während ein Linienhöhenprofil in Abb. 2.4 b) gezeigt ist. Je heller eine Stelle in der Aufnahme erscheint, desto höher ist sie gelegen. Aus elektronenmikroskopischen Messungen wurde für die vorliegenden Au-Nanopartikel ein relativ einheitlicher Durchmesser von 4-5nm erwartet. Dies wurde, wie das Höhenprofil zeigt, bestätigt. Da alle Partikel in einem quasi identischen Farbton erscheinen, ist ihr Durchmesser sehr homogen verteilt. Lateral ist aber ein deutlich reduziertes Auflösungsvermögen zu verzeichnen, welches durch den endlichen Krümmungsradius der Spitze gegeben ist.

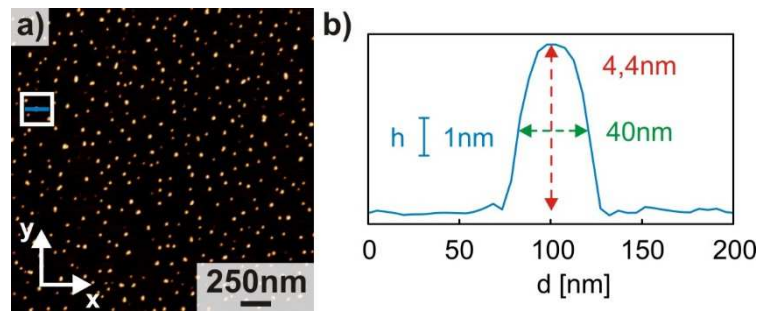


Abb. 2.4: (a) AFM-Topographie einer Mica-Oberfläche, auf die Au-Nanopartikel mittels *Spin-Coating* aufgebracht wurden. (b) Topographisches Höhenprofil entsprechend (a). Insgesamt ist die laterale Auflösung aufgrund des Krümmungsradius der Spitze deutlich reduziert. Geraster wird entlang x, während das Bild in y-Richtung zusammengesetzt wird. Damit kennzeichnet die x-Achse die schnelle Scanrichtung.

Insgesamt wird so die laterale Ausdehnung von Erhebungen überschätzt, während Vertiefungen unterschätzt werden. Abgesehen von der Topographie, können auch die Abweichungen der voreingestellten Amplitude (typischerweise 2,5V auf der Photodiode) dargestellt werden. Das sogenannte Amplitudenbild zeichnet sich dadurch aus, dass entlang der schnellen Scanrichtung (x) ein guter Kontrast vorliegt, während er in langsamer Richtung (y) reduziert ist. Stufenkanten auf einem Substrat sollten also möglichst senkrecht zur schnellen Scanrichtung orientiert sein, um sie sinnvoll darzustellen. Zur Erhöhung des Kontrastes entlang der y-Richtung kann alternativ der Betrag des Gradienten der Topographie dargestellt werden. Dies erhöht insgesamt den Kantenkontrast. Flache Bereiche erscheinen weiß, während, steile dunkel dargestellt werden. Diese Art und Weise der Darstellung wird der vorliegenden Arbeit oft verwendet. Zusätzlich wird auch ein Phasenbild aufgezeichnet, das die Phasenveränderungen beim Nachregeln der Amplitude darstellt. Es hat viel Ähnlichkeit mit dem Betrag des Gradienten der Topographie, kann jedoch darüber hinaus auch einen Materialkontrast erzeugen. Mikrostrukturierte SAMs unterschiedlicher chemischer Terminierung können abgesehen vom DLFM-Modus auch mit Hilfe der Phase im *Tapping*-Modus aufgelöst werden. Dies gelingt besonders, wenn die Resonanzkurve des Cantilevers eine möglichst kleine Breite hat.

Eine zusätzliche Komplikation bei der AFM ergibt sich durch Verunreinigungen an der Spitze. Auch die Tatsache, dass weiche Materie von der Spitze aufgesammelt werden kann, modifiziert die Geometrie der Spitze und führt oft zu einem verzerrten oder mehrfachen Abbild der zu untersuchenden Objekte. Insgesamt ist der Zustand der Spitze, das wohl wichtigste, aber gleichzeitig unbekannteste Element der AFM. In Abb. 2.5 sind Perylen-Kristallite gezeigt, die durch OMBD präpariert wurden (s. Kap. 3.3.2). In diesem Fall wurde jeder Kristallit mehrfach abgebildet, da die Spitze offensichtlich modifiziert war. Sind Verunreinigungen dafür verantwortlich, so kann man die Spitze mit einem Lösemittel spülen, sodass wieder einfache Abbildungen von Objekten entstehen. Für kristalline Perylen-Strukturen sind AFM-Spitzen besonders anfällig, was die Aufnahme von Material angeht. Zur Reinigung der Spitze kann ein Tropfen Aceton auf den Cantilever platziert werden, den man dann verdunsten lässt, allerdings so, dass der letzte Rest des Tropfens nicht unmittelbar an der Spitze verdunstet.

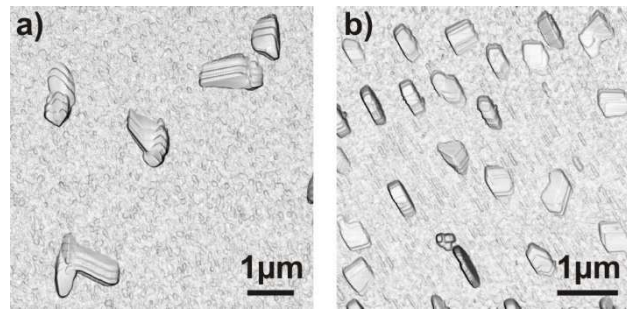


Abb. 2.5: AFM Aufnahmen von mehrfach abgebildeten Perylen Kristalliten. Dargestellt ist der Betrag des Gradienten der Topographie. In vielen Fällen äußert sich eine modifizierte AFM-Spitze auf sehr subtile Art und Weise in der Topographie. Hier ist die Erfahrung des Experimentators gefragt, um Artefakte möglichst auszuschließen.

Alle zu dieser Arbeit generierten AFM-Daten wurden mit einem 5500 AFM *Scanning Probe System* (Agilent) im *Closed Loop Tapping* Modus unter Normalbedingungen aufgezeichnet. Dabei wurden HQ:NSC15/AIBS *Cantilever* (MikroMasch) mit einer Resonanzfrequenz von 325kHz und einer Federkonstante von 40N/m verwendet, die zur Steigerung des Reflexionsvermögens rückseitig mit Aluminium beschichtet sind. Kalibriert wurde das Gerät mittels definierter photolithographisch strukturierter Si-Substrate.

Die Rohdaten wurden mit einer eigens dafür vorgesehenen Software (*Scanning Probe Image Processing*, SPIP) in sinnvoller Weise dargestellt. Insgesamt stellt dieses Programm ein mächtiges Werkzeug zur Analyse und Visualisierung von AFM- und STM-Daten dar. Beispielsweise kann anhand des *Particle- and Pore- Analysis Tools* eine Klassifikation von Objekten nach verschiedensten Eigenschaften vorgenommen werden. Abb. 2.6 zeigt dies beispielhaft für die Analyse von Nanopartikeln eines metallorganischen Gerüsts basierend auf Zr und Fumaratdianionen als Linker (Zr-fum MOFs), deren Durchmesser (maximale Höhe eines Partikels) statistisch erfasst werden können [124]. Dabei können Agglomerationen in vertikaler Richtung, die den Durchmesser überschätzen würden, gezielt vernachlässigt werden. In Abb. 2.6 a) ist eine Topographie von Zr-fum MOF Nanopartikeln, die aus einer ethanolischen Lösung auf eine SiO₂-Oberfläche pipettiert wurden. Nach dem Verdunsten des Lösemittels wurden dann AFM-scans in Regionen möglichst geringer Partikeldichte und anschließend eine Partikelanalyse mit SPIP durchgeführt. Dabei sind Partikel detektiert worden, die nur lateral agglomerieren (grün markiert). In Abb 2.6 b) ist schließlich die statistische Analyse gezeigt, die einen mittleren Durchmesser der Partikel von 68nm mit einer Standardabweichung von 15nm nach einem Gauß'schen *Fit* ergibt.

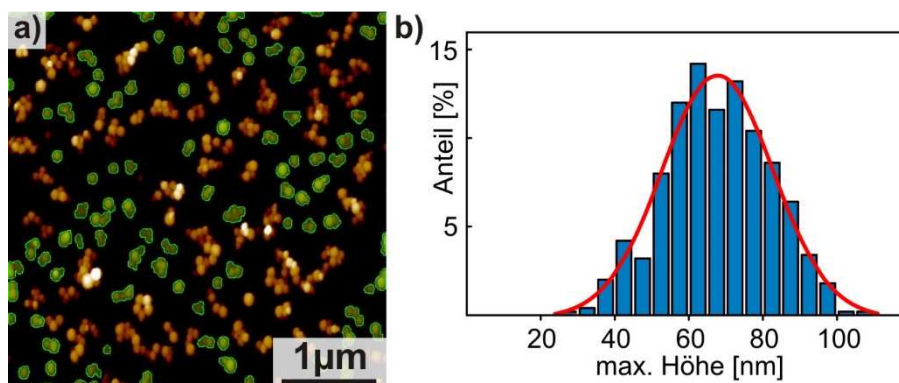


Abb. 2.6: (a) AFM-Topographie von Zr-fum MOF Nanopartikeln auf SiO₂ und (b) statistische Analyse des Durchmessers.

Die AFM bietet ein zuverlässiges Instrument zur Detektion agglomerierter Partikel oder nukleierter Kristallite. Eine weitere Methode zur Bestätigung der An- oder Abwesenheit von molekularen Inseln auf einer Oberfläche ist die Konfokale Laser-Scanning Fluoreszenz Mikroskopie, die nun präsentiert werden soll.

2.2.4 Konfokale *Laser-Scanning* Fluoreszenz Mikroskopie und Fluoreszenz-Spektroskopie

Bei der CLSFM wird eine Probe mit Licht einer Wellenlänge zur Fluoreszenz angeregt. Dabei erfolgt keine flächendeckende, sondern eine punktweise Beleuchtung der Probe, die dann gerastert wird. Die Intensitäten des emittierten Lichts an jedem Punkt des Messbereichs ergeben dann zusammen eine Aufnahme. Mit Hilfe von Blenden kann dafür gesorgt werden, dass die Emission aus einer bestimmten Ebene detektiert wird. Dies kann genutzt werden, um ein Objekt sequentiell in Schichten darzustellen. Damit können beispielsweise Zellen tomographisch dargestellt werden. In Kombination mit verschiedenen, selektiv bindenden Fluorophoren oder fluoreszenten Nanopartikeln, kann die innere Struktur von Zellen dreidimensional ergründet werden, wobei einzelne Bestandteile in verschiedenen Farben erscheinen. Um mehrere Farben simultan zu detektieren werden dichroitische Strahlteiler oder optische Gitter verwendet. Damit kann auch eine spektrale Intensitätsverteilung orts aufgelöst gemessen werden. Das spektrale Auflösungsvermögen beträgt dabei 10nm.

Im Rahmen dieser Studie wurde ein CLSFM (Zeiss 510 Meta) von der AG Biophotonik der Philipps-Universität Marburg (Prof. Parak) zur Verfügung gestellt. Als Anregungsquelle diente dabei eine UV Laserdiode mit einer Wellenlänge von 405nm. Das Laserlicht trifft zunächst auf einen dichroitischen Filter, der nur Licht der Wellenlänge 405nm reflektiert. Nach Anregung der Fluoreszenz in der Probe passiert das emittierte Licht erneut einen Filter, der Licht mit einer Wellenlänge oberhalb von 420nm transmittieren lässt, bevor dieses auf den Detektor gelangt.

Darüber hinaus wurden Fluoreszenz-Spektren mit hoher räumlicher und spektraler Auflösung (2nm) aufgezeichnet (Durchführung der Experimente: Andre Rinn, AG Laserspektroskopie, PD Dr. Sangam Chatterjee, Philipps-Universität Marburg). In diesem Fall wurde eine Anregungswellenlänge von 412nm benutzt. Die Antwort des Detektors wurde mit Hilfe einer thermischen Lichtquelle kalibriert. Seine spektrale Sensitivität wurde bei der Darstellung der Daten ebenfalls berücksichtigt.

Neben der Fluoreszenz von kristallinen Strukturen wurde die Absorption einer Lösung des Perylens in Silikonöl untersucht. Zur Aufnahme von Absorptionsdaten wurde ein Agilent 8453 Spektroskop von der AG Biophotonik zur Verfügung gestellt.

2.3 Röntgenbeugung

Für strukturelle Untersuchungen von Einkristallen und kristallinen Dünnschichten eignet sich die Röntgenbeugung. Diese Methode wurde von Max von Laue entwickelt und beruht auf der Streuung von Röntgenstrahlung an den Elektronen eines Kristallgitters. Auch für diese Entdeckung wurde 1914 der Nobelpreis für Physik verliehen. Der Einsatz von Röntgenstrahlen ist damit begründet, dass Gitterparameter typischerweise in der Größenordnung Å - nm liegen und aufgrund des Abbe-Limits mit elektromagnetischer Strahlung entsprechender Wellenlänge untersucht werden müssen. Die Beugung von Röntgenstrahlung am Gitter soll kurz geschildert werden: Unter der Annahme, dass eine ebene Röntgenwelle auf ein Kristallgitter trifft und an den Netzebenen reflektiert wird, kann nach Bestimmung des Gangunterschieds einzelner Teilwellen und deren konstruktiver Interferenz die Bragg-Bedingung für das Auftreten eines Beugungsreflexes hergeleitet werden (Abb. 2.7):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2)$$

Dabei ist λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, d der zu ermittelnde Interlagenabstand der Netzebenen im Kristall, θ der Einfallswinkel der Strahlung (Glanzwinkel) und n die Beugungsordnung. Man kann zeigen, dass die Bragg-Bedingung äquivalent zur Laue Bedingung (3) ist:

$$\mathbf{K} = \mathbf{G} \quad (3)$$

$$\mathbf{K} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} \quad (4); \quad \mathbf{G} = h \mathbf{g}_1 + k \mathbf{g}_2 + l \mathbf{g}_3 \quad (5); \quad d = 2\pi/G \quad (6)$$

Hier ist \vec{K} der Streuvektor mit den ein- und ausfallenden Wellenvektoren \mathbf{k} und \mathbf{k}' und \mathbf{G} ein reziproker Gittervektor, der von den reziproken Basisvektoren $\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, \mathbf{g}_3$ aufgespannt wird und dessen Betrag den Interlagenabstand der Netzebene definiert. Die (hkl) werden als Miller'sche Indizes bezeichnet.

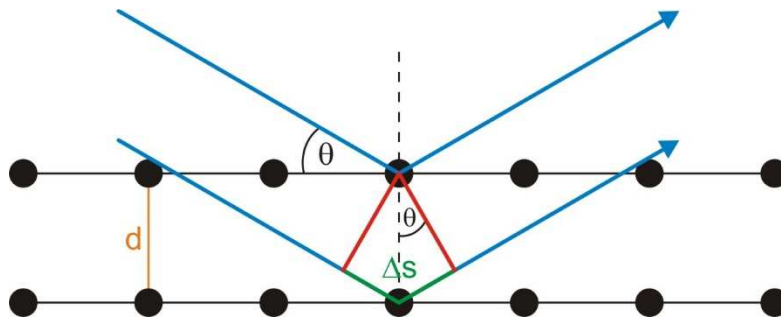


Abb. 2.7: Skizze zur Herleitung der Bragg-Bedingung (2).

Insgesamt hängt das Streuvermögen einer Kristallbasis von der Elektronendichte ab. Polyzyklische Aromaten haben damit einen im Vergleich zu anorganischen Halbleitern deutlich reduzierten Wirkungsquerschnitt, wobei im Wesentlichen nur die Kohlestoff-Atome zum Signal beitragen.

Es gibt verschiedene Messmodi, die je nach Bedarf herangezogen werden können. Sehr häufig verwendet wird die Variante in der sogenannten Bragg-Brentano Geometrie. Der Röntgenstrahl trifft dabei in einem Winkel θ auf einen Kristall, während der Detektor ebenfalls in einem Glanzwinkel von θ zum Substrat das Signal misst. Man spricht auch von einer θ - 2θ Geo-

metrie (Abb. 2.8 a), da der gestreute Strahl einen Winkel von 2θ zum verlängerten einfallenden Strahl aufweist. Variiert man nun θ kontinuierlich, so erhält man ein Diffraktogramm, in dem eine parallel zur Substratoberfläche (senkrecht zu \vec{G}) orientierte Netzebenenschar als Reflex erscheint. Zu Beginn einer Messung muss deshalb das Gerät zunächst auf das Substrat kalibriert werden, indem die Totalreflexion ausgenutzt wird. Über die Bragg-Bedingung (2) kann dann der Netzebenenabstand d_{hkl} ermittelt werden.

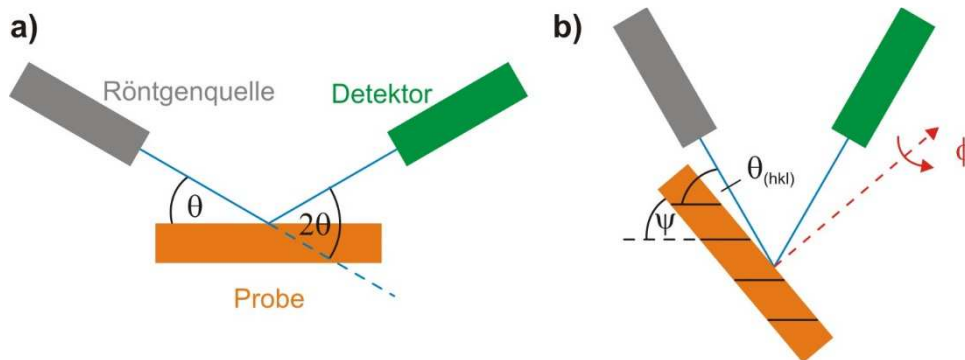


Abb. 2.8: (a) Bragg-Brentano Anordnung bei der XRD. (b) *in-plane* Geometrie zur Detektion von Netzebenen außerhalb der Substratebene.

Neben den parallel zur Substratoberfläche verlaufenden Netzebenen, können auch *in-plane* Netzebenen angesprochen werden, indem sogenannte ϕ -scans durchgeführt werden. Dünnschichten organischer Halbleiter, die eine gewisse Mosaizität aufweisen, werden senkrecht zur Substratoberfläche gedreht (Drehwinkel ϕ), während eine azimuthale Verteilung der *in-plane* Ebenen gemessen wird. Diese Methode eignet sich hervorragend um epitaktische Relationen aufzudecken. Es können aber auch die Seitenfacetten von Einkristallen identifiziert werden. Diese müssen allerdings bekannt sein, können aber auch in Anbetracht der Kristallform und unter Zuhilfenahme von bekannten Strukturen aus Kristalldatenbanken errahnt werden. Eine zunehmende Perfektion von Einkristallen erfordert zusätzlich auch eine präzisere Justage auf die zu untersuchenden Netzebenen. Darüber hinaus kann die Symmetrie eines Kristallsystems dafür verantwortlich sein, dass gewisse Reflexe im Diffraktogramm nicht erschienen. Die *in-plane* Messungen werden im Zusammenhang mit den Resultaten in Kap. 4.1 noch detaillierter erläutert. Ein Schema für Messungen an Einkristallen ist in Abb. 2.8 b) gezeigt. ψ ist dabei der Winkel zwischen einer *in-plane* Netzebene (schwarze Linien innerhalb der Probe) und Basisfläche des Kristalls, auf die zu Beginn der Messung einjustiert werden muss. Dieser Winkel muss also bekannt sein, um die azimuthale Verteilung der *in-plane* Ebenen zu messen. Zusätzlich muss der Bragg-Winkel $\theta_{(hkl)}$ der zu adressierenden *in-plane* Netzebene eingestellt werden. Dieser bleibt während der Messung konstant, während ϕ variiert wird.

Die XRD-Messungen in dieser Arbeit wurden von Michael Klues (Philipps-Universität Marburg, AG Molekulare Festkörperphysik, Prof. Dr. Witte) durchgeführt. Zum Einsatz kam dabei ein Bruker AXS Discover D8 Diffraktometer mit monochromatisierter $\text{Cu K}\alpha$ -Strahlung und einem LynxEye Si-Streifen-Detektor. Darüber hinaus wurden Messungen zur Bestimmung von Einheitszellen-Parametern an einem Einkristall-Diffraktometer (Bruker D8 Quest, PHOTON 100 CMOS Detektor) von Dr. Klaus Harms (Abteilung für Kristallstrukturanalyse des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg) durchgeführt.

Nachdem die Methoden, die zur Charakterisierung von Perylen-Dünnschichten und Einkristallen verwendet werden sollen, vorgestellt wurden, wird im nächsten Abschnitt beschrieben, welche Techniken zur Präparation angewandt wurden. Zu Beginn werden die verwendeten Materialien präsentiert.

Kapitel 3

Materialien und präparative Techniken

3.1 Moleküle und Substrate

Perylen als organischer Halbleiter und zentraler Punkt dieser Arbeit wurde bereits präsentiert. Die kristalline, aber pulverförmige Ausgangssubstanz wurde bei Sigma-Aldrich erworben (Reinheit 99,9%).

Für die Zucht von Einkristallen aus Lösung wurde Toluol (Methylbenzol) benutzt, welches gegenüber Benzol den Vorteil hat, dass es ungiftig ist. Es hat weiterhin z.B. gegenüber Ethanol den Vorteil, dass sein Siedepunkt mit 110,6°C [125] über dem von Wasser liegt, sodass mit Hilfe eines Wasserbads ein übersättigter Zustand erzeugt werden kann, ohne dass das Lösemittel substanziell verdampft und ein Rückflusskühler notwendig wäre. Außerdem ist die Löslichkeit von Perylen in Toluol erfahrungsgemäß höher, als die in Ethanol.

Bei der Herstellung von Perylen-Dünnschichten durch Sublimation wurden als Substrate Si(100)-Wafer (Siegert Wafer GmbH) benutzt, die eine natürliche oxidierte Schicht aufweisen (SiO₂-Wafer). Eine Modifikation der Wafer erfolgte unter anderem mit dünnen Filmen aus Silikonöl (VWR GmbH, 45 V 350 Rhodorsil), die durch *Spin-Coating* präpariert wurden. Angemerkt sei, dass für jene Proben, die zusätzlich optisch in Transmission untersucht werden sollten, transparente Glas- oder MgO-Substrate verwendet wurden. Silikonöle sind chemisch gesehen Polydimethylsiloxan (PDMS), verschiedener Kettenlänge *n* (Abb. 3.1).

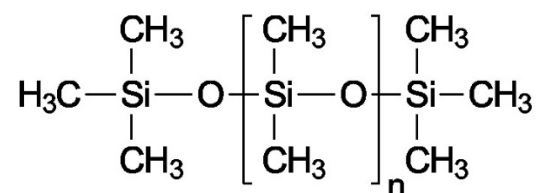


Abb.3.1: Molekulare Struktur von PDMS.

Diese Nomenklatur wird allerdings im Weiteren nicht mehr für das Silikonöl benutzt. Die gängige Abkürzung „PDMS“ wurde bereits in den bisherigen Abschnitten dieser Arbeit zur Kennzeichnung der Elastomer-Stempel zum Mikrokontakt-Druck benutzt und wird beibehalten. Die PDMS-Stempel sind gewissermaßen ausgehärtetes Silikonöl. Die Herstellung wird in Kap. 3.3.1 Beschrieben.

Darüber hinaus wurden SiO_2 -Wafer mit polykristallinem Gold beschichtet. Sie dienen als Ausgangssubstrate für die Präparation von SAMs. Diese wurden in den letzten Jahrzehnen intensiv studiert, da sie z.B. als hydrophobe Beschichtung (ähnlich Lotusblüteneffekt), proteinresistente Oberflächen, als Bestandteile von elektronischen Komponenten (etwa zur Steuerung der Morphologie organischer Halbleiterdünnschichten) und chemischen oder biologischen Sensoren Verwendung finden. Auch zur Steuerung und Untersuchung der Nukleation verschiedener Materialien werden SAMs benutzt, wie in Kapitel 1.2 bereits erläutert wurde.

Im Allgemeinen formieren sich SAMs bei der Immersion eines Substrats in eine Lösung einer Substanz, die eine zur Substratoberfläche kovalent-bindende funktionelle Gruppe hat. Neben dieser nasschemischen Variante kommt auch die Deposition aus der Gasphase im Vakuum in Frage. Mögliche Kombinationen zwischen Ankergruppe und Substrat sind beispielsweise Trichlor- oder Triethoxysilane auf Oxiden, Phosphonsäure-SAMs auf oxidischen Halbleiteroberflächen und Thiole und Selenole auf Metall- und Halbleiteroberflächen, wobei Thiole/Au die wohl prominentesten Vertreter innerhalb der Grundlagenforschung sind. Gold als Edelmetall eignet sich für diese Art der Experimente besonders, da eine nasschemische Präparation an Luft möglich ist, ohne dass eine Oxidation der Probenoberfläche stattfindet. Ein Thiol bindet an die Au-Oberfläche unter Abspaltung von Wasserstoff. Das Produkt wird auch als Thiolat bezeichnet. Die Struktur eines solchen SAMs auf Au hängt weiterhin von der Beschaffenheit des Rückgrats und der funktionellen Gruppe ab. Für aliphatische Thiole auf Au(111) wird eine kommensurate $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur mit einer $c(4 \times 2)$ -Überstruktur (Abb. 3.2 a) [126,127] und nahezu aufrechter Orientierung der Alkanketten [128] beobachtet (Abb. 3.2 b). Eine Besonderheit fluorierter SAMs besteht darin, dass die Fluor-Atome helikal entlang des Rückgrats angeordnet sind [129,130]. Neben aliphatischen SAMs, kommen insbesondere aromatische SAMs für Anwendungen in der Elektronik in Frage, da konjugierte Systeme eine kleinere Bandlücke haben.

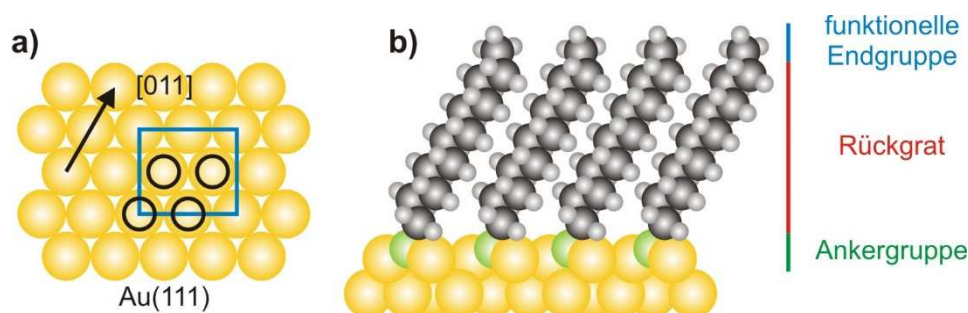


Abb.3.2: Lokale quasi 2D-Kristallstruktur aliphatischer Thiolate auf einer Au(111)-Oberfläche: (a) Draufsicht mit den jeweiligen Positionen der Moleküle (schwarze Ringe) und der Überstruktur (blauer Kasten) und (b) Seitenansicht.

Die Oberflächeneigenschaften werden von der terminierenden Gruppe bestimmt. Sie kann aber auch die Ordnung innerhalb eines SAMs stören. Beispielsweise neigen Carbonsäure terminierte Thiole dazu, dass die im Wesentlichen von van der Waals Wechselwirkungen zwischen den Alkanketten vermittelte Ordnung durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Endgruppen gestört wird [131]. Weiterhin hängt die Perfektion der SAMs von der Immersionszeit und der Temperatur der ethanolischen Lösung ab. Alle hier verwendeten SAMs bilden wohldefinierte Filme auf Au-Oberflächen [129,130,132,133], wenn man die Au-Substrate für 18-24 Stunden einlegt. Eine Temperatur von 75°C ermöglicht die Bildung besonders geordneter SAMs, kann aber auch zu chemischen Reaktionen in der Lösung und damit zu Verunreinigungen der Oberfläche führen. Nach der Immersion wird ein Substrat mit Ethanol oder 2-Propanol gespült, unter einem Stickstoffstrahl getrocknet und zusätzlich im HV drei Stunden lang bei 350K geheizt. Weitere Details der Präparation werden in Kapitel 5 im Zusammenhang mit den Ergebnissen diskutiert.

Insgesamt wurden fünf aliphatische Thiole unterschiedlicher chemischer Terminierung benutzt. Dabei handelt es sich um 11-Mercapto-1-Undecanol ($\text{OH}(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$, OH-Thiol oder auch OH-SAM, Sigma-Aldrich, 99%), 1- Dodekanthiol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$, CH_3 -SAM, Fluka AG, > 97%), 1H,1H,2H,2H-Perfluorodekanthiol ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SH}$, CF_3 -SAM, Sigma-Aldrich, 97%). Diese SAMs weisen eine sehr ähnliche Kettenlänge auf. Dieser Umstand wurde bewusst gewählt, um einen möglichen Einfluss der Kettenlänge auf die Nukleation von Perylen auszuschließen. Darüber hinaus wurde aber auch die Kettenlänge variiert. Hierbei kamen 1-Butanthiol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{SH}$, C_4 -SAM, Fluka AG, 99%) und 1-Oktadekanthiol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SH}$, C_{18} -SAM, Fluka AG, 98%). In diesem Zusammenhang wird das CH_3 -Thiol auch als C_{12} -Thiol bezeichnet. Alle drei unterschiedlich langen SAMs haben Methylterminierung. Alle verwendeten Moleküle sind in Abb. 3.3 gezeigt.

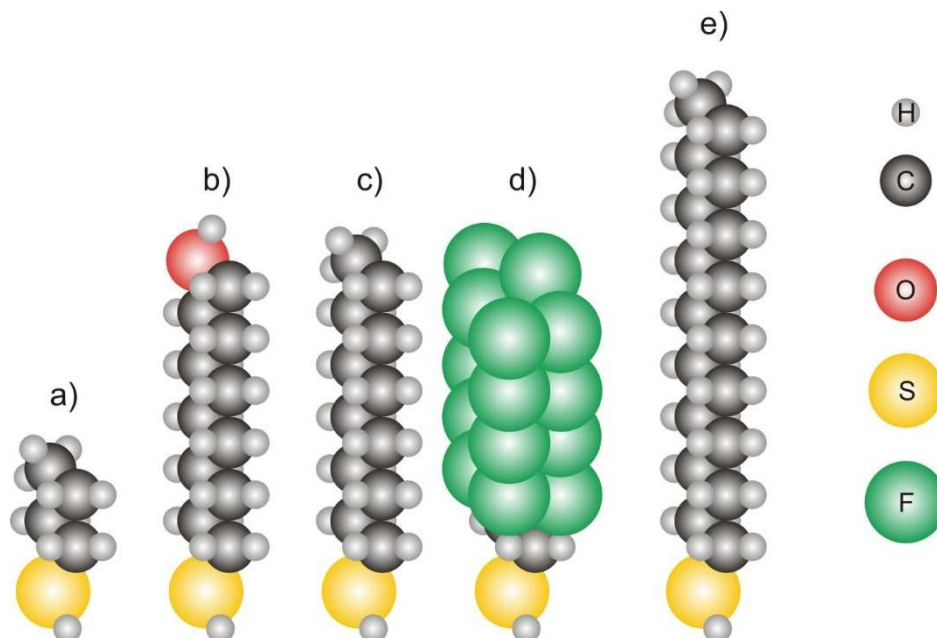


Abb.3.3: Molekülstrukturen der verwendeten Thiole zur Abscheidung von SAMs auf Gold-Oberflächen: (a) C_4 -, (b) OH-, (c) CH_3 -, (d) CF_3 -, und (e) C_{18} - Thiol.

Auch die Rauigkeit der Au-Substrate wurde variiert, indem zusätzlich zu den polykristallinen Au-Schichten auch Au(111)-Substrate auf Mica (Muskovit) zur Abscheidung von SAMs verwendet wurden. Mica ist ein Schichtsilikat aus der Glimmergruppe mit folgender chemischen Zusammensetzung (wobei es in unterschiedlichen Modifikationen auftritt): $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$. Es lässt sich sehr einfach spalten, wodurch äußerst glatte Spaltflächen entstehen, die eine R.M.S.- Rauigkeit (*Root Mean Square Roughness*) aufweisen, die sehr ähnlich mit der eines polierten SiO_2 -Wafers ist. Sie beträgt nach AFM-Messungen weniger als 0,5nm. Auf der Skala ist die Qualität einer AFM-Spitze entscheidend: Je kleiner dabei der Spitzenradius ist, desto größer die R.M.S. Rauigkeit. Mica ist für die epitaktische Abscheidung von lokal atomar glatten Au-Schichten geeignet sind. Die Präparation der verschiedenen Au-Schichten und deren Eigenschaften werden nun diskutiert.

3.2 Präparation von Gold-Substraten

3.2.1 Polykristallines Au auf SiO_2 -Wafern

Zur Beschichtung einer Probe mit einer leitfähigen Schicht, werden Sputter-Coater verwendet (engl. *to sputter*: zerstäuben). Die Technik wird vor allem für die Rasterelektronenmikroskopie benötigt, um Aufladungseffekte zu vermeiden, die nichtleitende Proben mit sich bringen würden. Typischerweise kommen dabei Metalle wie Gold, Palladium und Platin zum Einsatz. Ein Vorteil dieser Methode ist, dass Materialien mit hohem Schmelzpunkt relativ einfach *gesputtert* werden können, während für das Verdampfen des Materials mit Hilfe einer Widerstandsheizung ein gewisser experimenteller Aufwand notwendig ist.

Ein Sputter-Coater besteht aus einer Kammer, die mittels einer Drehschieberpumpe evakuiert wird und in der sich zwei Elektroden befinden. In die Kathode ist das Metall-*Target* eingebaut, während die zu beschichtende Probe auf der Anode platziert wird. Wird nun ein inertes Gas (meist Argon oder Stickstoff) eingeleitet, während eine Gleichspannung (*DC-Sputtering*) anliegt, so kommt es durch Stoßionisation zu einer Gasentladung. Die Ionen des Plasmas werden im elektrischen Feld zur Kathode hin beschleunigt, aus der dann einzelne Atome oder Cluster durch einen Impulsübertrag herausgelöst werden. Eine Probe, die dem entstehenden Dampf ausgesetzt ist, kann so beschichtet werden. In Abb. 3.4 a) ist der Prozess des Sputterns schematisch dargestellt, während in Abb. 3.4 b) ein Foto des Plasmas während der Operation gezeigt ist.

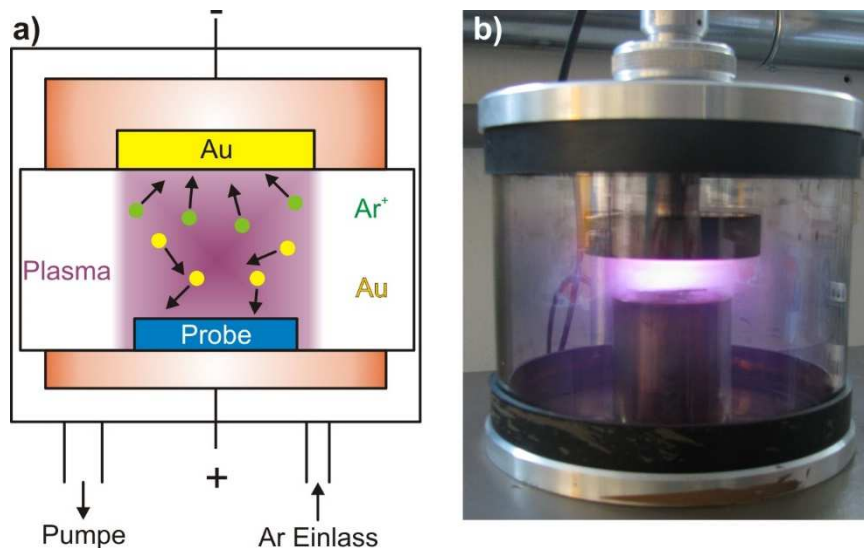


Abb.3.4: (a) Prinzip eines *DC-Sputter-Coaters*: Ar-Ionen werden im elektrischen Feld ionisiert und in Richtung des Metalltargets beschleunigt. Dabei werden Au-Atome zerstäubt, die das Substrat bedecken. b) Sputter-Coater in Operation.

Die Dicke der resultierenden Schicht kann dabei mit folgender empirischer Formel geschätzt werden (Achtung: Die Einheiten sind nicht korrekt, da es sich um eine Faustformel aus dem Handbuch handelt.):

$$d = k q U t I \quad (7)$$

Hierbei ist U die angelegte Spannung, I der Ionenstrom und t die Depositionszeit. k und q sind materialabhängige Konstanten, die vom benutzten Gas und vom Targetmaterial abhängen. Für Ar ist $k = 1$, ebenso gilt für Au $q = 1$. Der Abstand der Elektroden zueinander beeinflusst die Schichtdicke natürlich auch. Die Formel gilt daher für einen Abstand von etwa 5cm.

In dieser Arbeit wurde ein Polaron SEM Coating System E500 verwendet, um Au-Schichten auf SiO_2 -Wafern zu präparieren, die dann mit SAMs modifiziert werden sollen. Die Wafer wurden vor der Deposition in Aceton eingelegt, im Ultraschallbad 5min lang behandelt und anschließend mit Iso-Propanol gespült und mit Stickstoff getrocknet. Typischerweise wurden die Au-Filme (Reinheit des Goldes 99,98%) bei 1,4kV und 10mA präpariert, sodass eine Depositionsrate von etwa 15nm/min vorliegt, wobei der Ionenstrom über ein Dosierventil, über welches Ar in die Kammer geleitet werden kann, manuell konstant gehalten wurde. Die AFM-Topographie einer 50nm dicken Au-Schicht auf einem SiO_2 -Wafer ist in Abb. 3.5 dargestellt. Sie zeigt Cluster mit einem lateralen Durchmesser von etwa 50nm und eine R.M.S.-Rauigkeit von 1,5nm. Eine solche Oberfläche besitzt keine bevorzugte Textur. Dies zeigt sich z.B. dadurch, dass die energetisch günstigste (111)-Ebene in einem Bragg-Breantano-Scan als relativ breiter Reflex erscheint. Ein solches Substrat wird daher als polykristallines Au-Substrat gekennzeichnet.

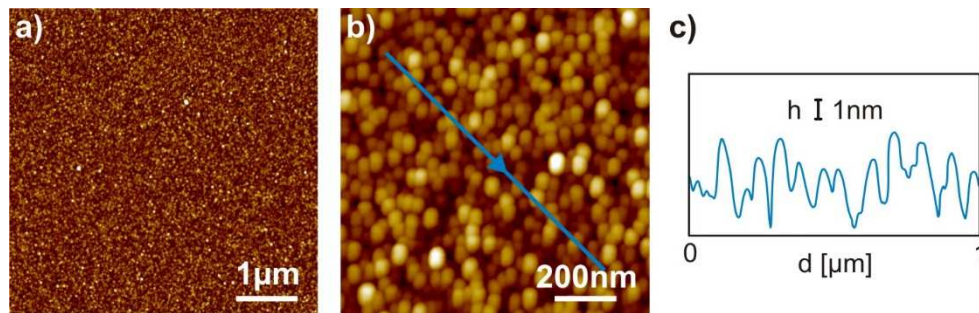


Abb.3.5: (a) AFM-Topographie einer 50nm Au-Schicht auf SiO₂. (b) Vergrößerung mit entsprechendem topographischen Höhenprofil in (c).

Es gibt einige modifizierte Varianten des Sputter-Coatings, bei denen z.B. *Sputter*-Raten durch Anlegen eines zusätzlichen Magnetfeldes erhöht werden können, da die Elektroden nun auf Spiralbahnen gelangen, wodurch mehr ionisierende Stöße zustande kommen. Möchte man hingegen Isolatoren *sputtern*, so muss ein elektrisches Wechselfeld benutzt werden. Auch der Einsatz von reaktiven Gasen ist denkbar, um etwa oxidische Schichten herzustellen.

3.2.2 Au(111)/Mica-Substrate

Um eine Au-Oberfläche zu schaffen, die Einkristall-Qualität besitzt, wird das Metall typischerweise auf Mica (Mahlwerk Neubauer-Friedrich Geffers GmbH), auf dem es epitaktisch wächst, *in situ* aufgedampft. Der Vorteil im Vergleich zu tatsächlichen Au-Einkristallen, besteht in den relativ niedrigen Kosten, sehr wohl wird eine ebensolche Qualität erreicht, wie nachfolgend klar wird.

Das Mica wird zunächst per Hand, mit Hilfe eines Skalpells gespalten und anschließend im Hochvakuum (HV, 10^{-7} mbar) bei 525-600K 24h lang ausgegast, damit Kristallwasser entweichen kann. Außerdem können so Verunreinigungen von der Oberfläche desorbieren. Anschließend wird das Gold bei derselben Temperatur aufgedampft. Die thermisch induzierte Mobilität führt dazu, dass die Korngröße und damit auch die Größe der Bereiche mit ausgeprägter (111)- Orientierung im Vergleich zu niedrigeren Temperaturen zunimmt. Eine Skizze der Aufdampfanlage ist in Abb. 3.6 gezeigt.

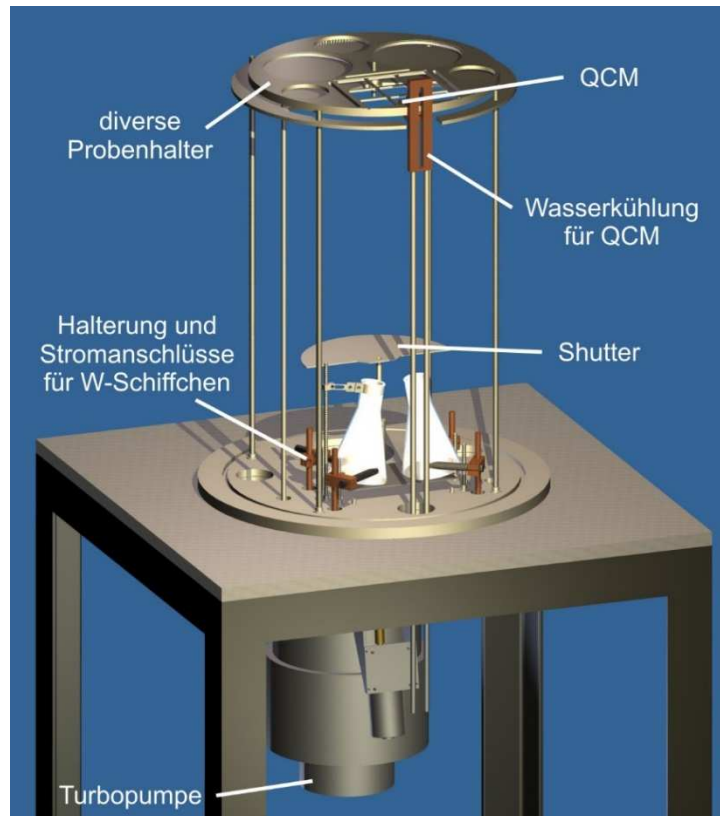


Abb. 3.6: Aufdampfanlage zur Präparation epitaktischer Au(111)/Mica-Substrate. Eine Turbopumpe erzeugt das notwendige Vakuum. Zwei Erlenmeyerkolben fangen den Großteil des verdampften Goldes wieder auf, welches wieder verwendet werden kann.

Das Au (Chempur, 99,995%) befindet sich dabei in einem Wolfram-Schiffchen, welches geheizt wird. Dabei werden Ströme von bis zu 165A angelegt. Die Aufdampfrate wird mit Hilfe eines wassergekühlten QCM (Funktionsweise s. Kap.3.3.2) bestimmt und liegt typischerweise bei $0,1-2\text{\AA}/\text{min}$. Nachdem das Substrat abgekühlt ist, muss es nach der Entnahme aus Vakuum-Kammer relativ zügig *flame-annealed* werden. Dabei wird eine Probe durch die Flamme eines Butan-Propan-Sauerstoffbrenners geführt und zwar möglichst schnell, um ein Verbrennen des Micas zu verhindern. Gleichzeitig muss die Au-Schicht orange glühen (s. Abb. 3.7), sodass die Ecken des Substrats nur geringfügig angeschmort sind.



Abb. 3.7: Flame-Annealing eines Au/Mica-Substrats zur Bildung einer ausgeprägten (111)-Textur. Das Substrat muss dabei Glühen, darf allerdings nicht verbrennen.

Der Grund hierfür für diese Prozedur ist, dass man nur auf diese Weise lokal atomar glatte Terrassen schaffen kann. Ohne das Substrat zu *Annealen*, würde es sich morphologisch nur sehr geringfügig vom polykristallinen Au unterscheiden. Abb. 3.8 zeigt AFM-Aufnahmen einer nominell 100nm dicken Au(111)/Mica-Schicht.

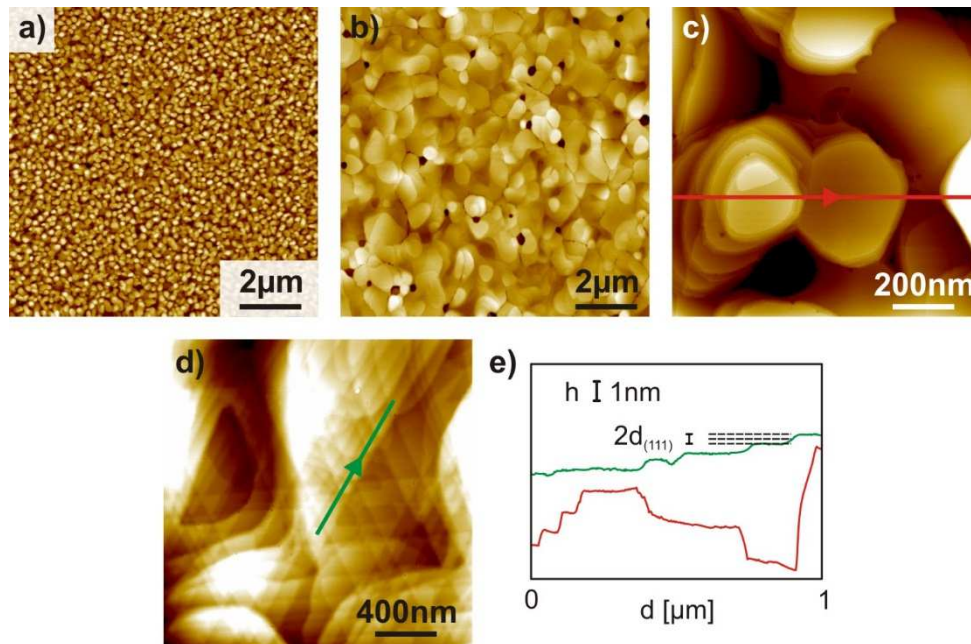


Abb. 3.8: AFM-Aufnahmen von Au(111)/Mica-Substraten: (a) Unmittelbar nach der Deposition. (b) Expansion der kristallinen Domänen nach dem *Flame-Annealing*. (c) Vergrößerung und (d) dreieckige Strukturen, deren Ausprägung eine erhöhte Qualität des Substrats reflektiert. (e) Topographische Höhenprofile entsprechend (c) und (d).

Klar ist die Zunahme der (111)-Textur nach dem *Flame-Annealing* zu erkennen (vgl. Abb. 3.8 a, b). Die Vergrößerungen in Abb. 3.8 c, d) zeigen, dass atomar glatte Terrassen gebildet werden, die eine laterale Ausdehnung von einigen 100nm haben. In einigen Fällen treten dreieckige Strukturen auf. Die Konturen reflektieren dabei die Symmetrie des Substrates, wobei die Linien entlang der [011]-Richtungen gebildet werden (s. Abb. 3.2 a), die energetisch begünstigt sind. In solch einem Fall ist das Substrat besonders glatt (Abb. 3.8 e) und weist monoatomare Stufen auf, die dem (111)-Interlagenabstand von Au von $0,24\text{\AA}$ [134] entsprechen.

Um die Kristallinität des auf Mica abgeschiedenen Goldes zu erhöhen, kommen alternativ zum *Flame-Annealing* sicherlich auch *Sputter*/Heiz-Zyklen in Frage. Der Vorteil des Temperns mit Hilfe einer Flamme besteht in der Tatsache, dass eine rasche Präparation, ohne die Zuhilfenahme einer Vakuumanalage, erfolgen kann. Nichtsdestotrotz ist sie dadurch limitiert, dass nach der Au-Deposition und der Entnahme des Substrates aus dem HV, die Probe relativ zügig getempert werden sollte. Grund hierfür ist, dass Mica hygroskopisch ist und schnell Kristallwasser aus der Luft aufnimmt. Bereits nach 15-30min an Luft äußert sich dies in einer matten Erscheinung der Au-Oberfläche, wenn sie getempert wird. Man kann dies so verstehen, dass das Kristallwasser beim *Flame-Annealing* erhitzt wird und wieder aus dem Schichtsilikat austritt, wobei die Au-Schicht beschädigt wird. In Abb. 3.9 ist die resultierende Oberfläche anhand einer AFM-Aufnahme charakterisiert worden. Es zeigt, dass einige 100nm hohe Au-Türmchen auf der Oberfläche präsent sind. Diese sorgen für die matte Erscheinung beim Betrachten mit bloßem Auge, da sie das Licht diffus streuen.

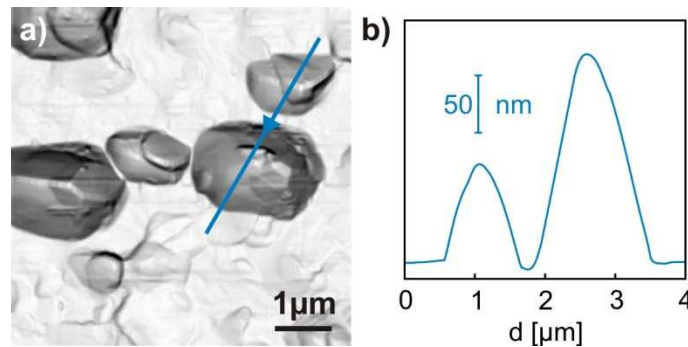


Abb. 3.9: (a) AFM-Aufnahme einer Au(111)/Mica-Oberfläche, die ohne ausgegast zu werden, getempert wurde. (b) Das Höhenprofil bestätigt die Anwesenheit von Au-Türmchen.

Potentiell wäre es denkbar, dass solche Strukturen die Nukleation von Perylen beeinflussen und sind deshalb möglichst zu unterdrücken. Die Substrate wurden deshalb grundsätzlich bei einem Druck von 10^{-8} mbar gelagert und nach einem Belüftungsvorgang erneut für 24h bei 525K geheizt.

3.3 Präparation organischer molekularer Dünnsfilme

Neben der flächendeckenden Präparation von SAMs auf Substraten durch Immersion, können die daraus abgeleiteten Erkenntnisse zur Nukleation von Perylen benutzt werden, um ein selektives Wachstum auf mikrostrukturierten SAMs zu erzeugen. Die Präparation der Mikrostrukturen mittels Mikrokontakt-Druck wird nachfolgend erläutert.

3.3.1 Mikrokontakt-Druck (μ CP)

Unter dem Begriff der *Soft-Lithography* versteht man eine Zusammenfassung von Techniken, denen gemeinsam ist, dass im Vergleich zur Photolithographie weiche Materie strukturiert wird und meist elastomere, strukturerzeugende Hilfsmittel verwendet werden. Der μ CP ist nur eine von vielen Methoden, bei dem ein Stempel aus PDMS benutzt wird, um organische Moleküle strukturiert auf eine Oberfläche zu transferieren. Weitere Techniken der *Soft-Lithography* sind *Replica Molding*, *μ -Transfer Moulding*, *μ -Moulding in Capillaries* und *μ -Fluidics* [135]. Insgesamt bietet die *Soft-Lithography* einen Zugang zu nonplanaren, flexiblen Substraten und 3D-Strukturen [135]. Darüber hinaus eröffnen sich auch für die Biologie Möglichkeiten der Strukturierung. Beipielsweise können strukturierte PDMS-Substrate als strukturvorgebende Oberflächen für Zellen agieren. Ringartige Vertiefungen, in denen Zellen kultiviert werden nehmen diese Geometrie an, behalten ihre Form nachdem man sie von der Oberfläche entfernt hat und wachsen sogar anschließend spiralförmig weiter [135]. Ferner lassen sich biomimetische Ansätze bei der Präparation und Funktionalisierung einer Oberfläche realisieren [136]. Ein anderes Beispiel verdeutlicht den Einfluss der Substratgeometrie auf die Expression von Genen in Stammzellen. „Abdrücke“ von sogenannten Chondrozyten (Knorpelzellen) auf

PDMS-Substraten können verwendet werden, um anschließend aus Fettgewebe gewonnene Stammzellen (*Adipose Derived Stem Cells*, ADSCs) darauf zu kultivieren. Je nach Wachstumsstadium der Chondrozyten, haben diese entweder eine sphärische oder eine fibroblastenartige Form. Dies überträgt sich auf die Topographie einer PDMS-Oberfläche, wenn von den Chondrozyten Abdrücke erzeugt werden. AFM-Topographien der unterschiedlich geformten Abdrücke sind in Abb. 3.10 dargestellt. Nach der Zucht der ADSCs auf diesen Strukturen und einer Analyse der Genexpression, ergibt sich eine Modulation der Expression knorpelerzeugender Gene [137]. Werden die PDMS-Abdrücke zusätzlich mit einer polykristallinen Au beschichtet unterdrückt man den Einfluss von Zellfragmenten auf die Genexpression der ADSCs und damit einen chemischen Einfluss. Die Sputter-Deposition erfolgt dabei in kurzen Pulsen, da ansonsten durch das Ar-Plasma zu hohe Temperaturen am Ort der Probe entstehen würden, die eine Veränderung der Topographie des Elastomers erzeugen könnten. Die Modulation der Genexpression ist auf solchen Oberflächen, die nur noch einen topographischen Einfluss liefern, deutlicher ausgeprägt.

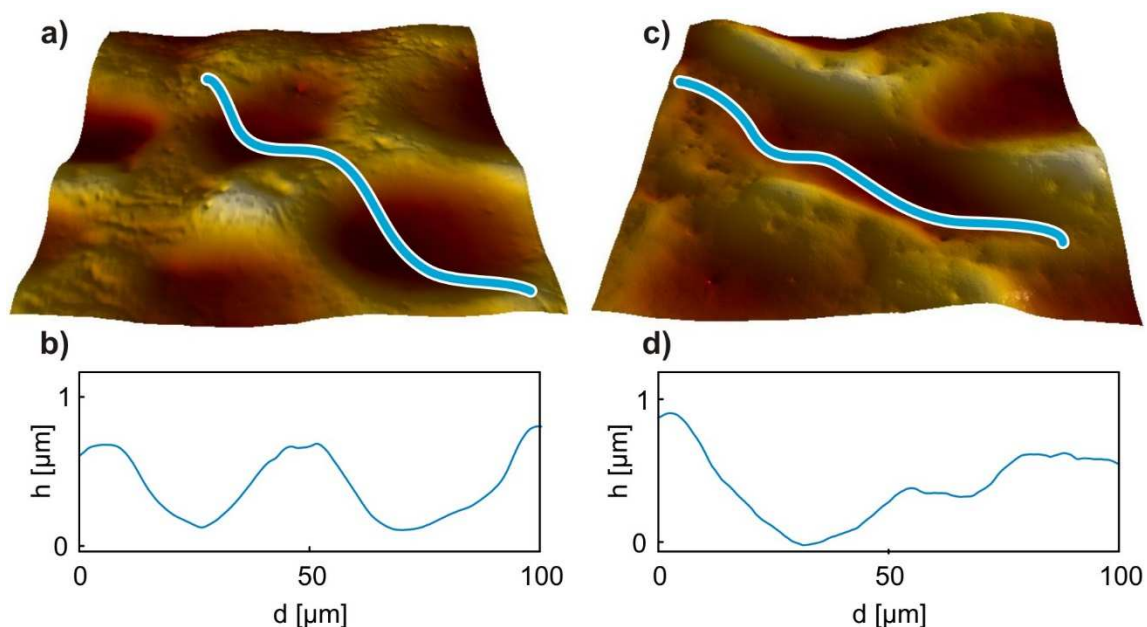


Abb. 3.10: 3D-AFM-Topographien von Abdrücken (a,b) spärischer und (c,d) elongierter Chondrozyten mit den jeweiligen Höhenprofilen darunter. Solche Substrate vermögen die Expression von Genen von ADSCs zu beeinflussen, die für die Bildung der für das Knorpelgewebe relevanten Strukturproteine verantwortlich sind.

So wie man Abdrücke von Zellen in einer Petrischale nehmen kann, kann ein PDMS-Stempel auch mit einer definierten Mikrostruktur versehen werden. In dieser Arbeit wurde ein Sylgard 148 Elastomer-Kit und photolithographisch strukturierte Si-Wafer (GeSIM mbH) mit einer Strukturtiefe von $3\mu\text{m}$ benutzt. Die Präparation eines PDMS-Stempels ist in Abb. 3.11 abgebildet. Zunächst werden die zwei Komponenten des PDMS (Basis und Härter) in einem Verhältnis von 1:10 gemischt in eine Form mit einem strukturierten SiO_2 -Wafer gegossen (Abb. 3.11 a). Nachdem alle Luftbläschen entwichen sind, kann der Stempel im Ofen bei 75°C für eine Stunde ausgehärtet werden (Abb. 3.11 b). Eine optische Mikroskopaufnahme eines Stempels mit $5\mu\text{m}$ breiten Tafelbergen und einer Periodizität von $5\mu\text{m}$ ist in Abb. 3.11 d) gezeigt, während eine 3D-AFM Topographie in Abb. 3.11 e) zu sehen ist. Zusätzlich sind die Beugungsbilder eines

Lasers an verschiedenen strukturierten PDMS-Stempeln in Transmission gezeigt (Abb. 3.11 f, g). Hier spiegelt sich die Form der Strukturen im Beugungsbild wider: In Abb. 3.11 f) liegen Tafelberge vor, während in Abb. 3.11 g) ringförmige Strukturen in selber Anordnung eine konzentrische Modulation der Intensität bewirken.

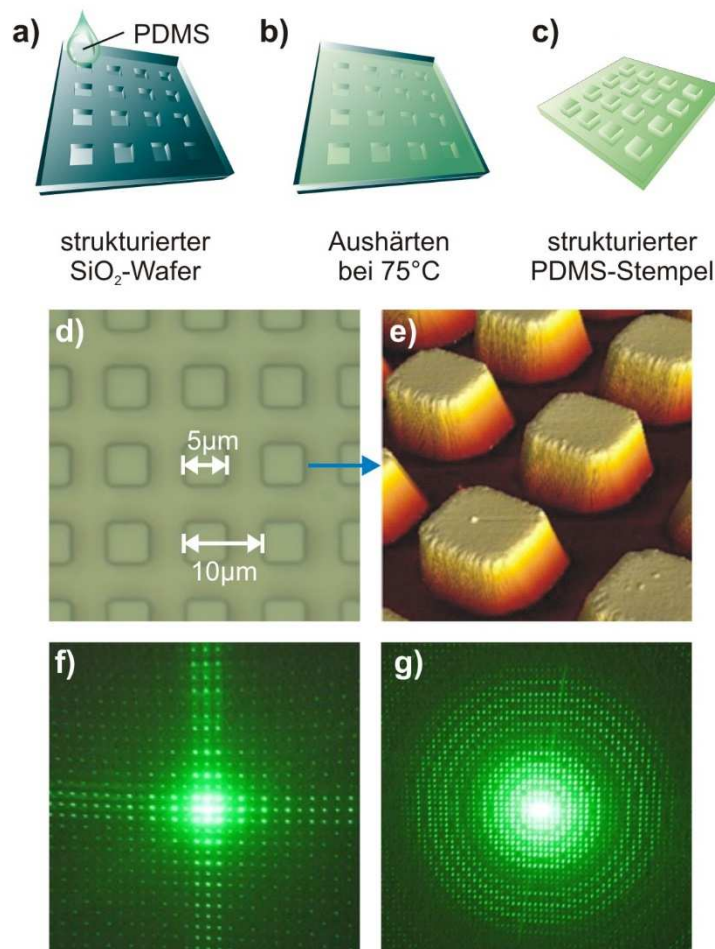


Abb. 3.11: (a-c) Herstellung eines PDMS-Stempels und seine Charakterisierung mittels (d) optischer Mikroskopie, (e) AFM und (f,g) Laserbeugung. Die Modulation der Intensität ergibt sich jeweils aus quadratischen und ringförmigen Struktureinheiten.

Ein solcher Stempel kann nun zum Druck von SAMs verwendet werden, wenn er dazu in eine ethanolische Lösung eines Thiois eingelegt wird. Dies ermöglicht ein Quellen des Stempels und damit die Aufnahme der Thiole. Nach der Entnahme aus der Lösung kann er nun auf einem Substrat platziert werden (Abb. 3.12 a). Beim manuellen μ CP per Hand, muss evtl. vorsichtig mit der Pinzette ein gewisser Druck erzeugt werden, damit der Stempel tatsächlich einen Kontakt zum Substrat hat. Dieser Kontakt wird für 1min aufrechterhalten. Zu viel angewandter Druck auf den Stempel führt dazu, dass ein flächendeckender Transfer zur Substratoberfläche stattfindet, da die Tiefe der Strukturen auf einem Stempel $3\mu\text{m}$ beträgt. Anschließend wird das Substrat in eine Lösung eines zweiten Thiois eingelegt (Abb. 3.12 b). In diesem Fall beträgt die Immersionszeit ebenfalls 1min. Eine deutlich längere Immersionszeit hätte womöglich Austauschreaktionen zur Folge [138].

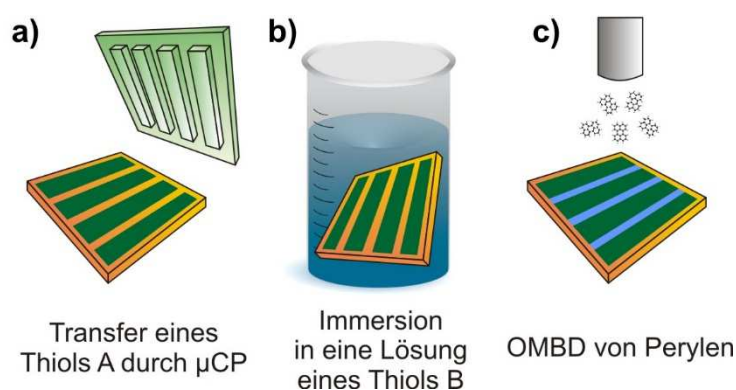


Abb. 3.12: µCP von SAMs und OMBD von Perylen auf den erzeugten Strukturen. (a) Transfer eines Thioms (grün) in Streifen. (b) Einlegen des gestempelten Substrates in eine Lösung eines zweiten Thioms (blau). (c) OMBD von Perylen auf den strukturierten SAMs zur Untersuchung der Nukleation.

Nachdem das Substrat mit Ethanol oder 2-Propanol gespült und im Vakuum geheizt wurde, liegt eine äußerst definierte und strukturierte molekulare Monolage vor, die beispielsweise Streifen unterschiedlicher chemischer Terminierung aufweist. Würde man den zweiten Schritt der Immersion auslassen, erhielte man eine Oberfläche, deren ungestempelten Bereiche relativ undefiniert sind, insbesondere, da die Präparation nasschemisch an Luft erfolgt. Eine ungewollte Kontamination dieser Bereiche mit Thiolen tritt aufgrund von Diffusionsprozessen beim Druck ebenfalls auf [139]. Aus diesem Grund ist ersichtlich, dass flüchtige Thiole relativ ungeeignet für den Druck definierter Strukturen sind. Dieser Aspekt und weitere Limitationen des µCP werden in Kap. 5 detailliert diskutiert.

Die Beugung eines Lasers kann auch an einer gestempelten Struktur aus SAMs auf Gold als Nachweis der erfolgreichen Modifikation verwendet werden: Wurden etwa abwechselnd hydrophobe und hydrophile Streifen gedruckt, so bilden sich nach Anhauchen der Probe kondensierte Wassertropfen auf den hydrophilen SAMs (OH-SAM), während die CF_3 -Streifen größtenteils frei davon bleiben, wie Abb. 3.13 zeigt.

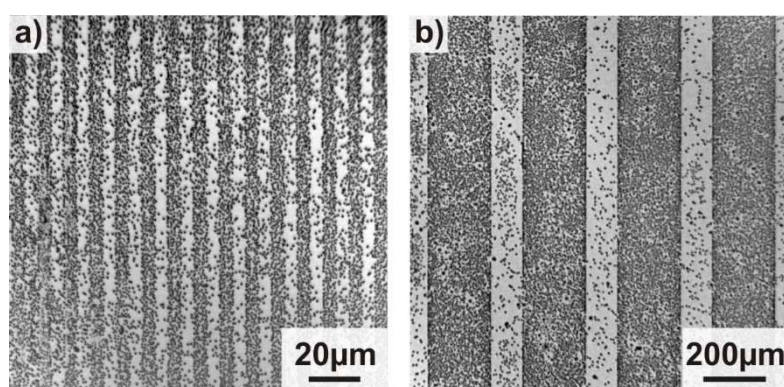


Abb. 3.13: Optische Mikroskopaufnahmen größtenteils selektiv kondensierter Wassertropfen nach Anhauchen einer Struktur aus abwechselnden OH- und CF_3 -SAMs auf polykristallinem Au. (a) Zur Laserbeugung geeignete Struktur mit 5 µm Stegweite und 5 µm Periodizität. (b) 100 µm/200 µm Stegweite, Periodizität 300 µm. Unterschiedlich breite Streifen wie in (b) ermöglichen eine zweifelsfreie Identifikation der jeweiligen chemischen Terminierung.

Ist dabei ein Laser auf die Probe gerichtet, wird für einen kurzen Moment ein Beugungsbild der Struktur erzeugt, bis die Wassertropfen wieder verdampfen. Eine solche Struktur kann dann benutzt werden, um darauf Perylen-Dünnschichten aus OMBD zu präparieren (Abb. 3.12 c) und die Nukleation des organischen Halbleiters auf den verschiedenen chemisch terminierten SAMs zu untersuchen.

Weitere Techniken der Mikrostrukturierung eines Substrates werden in Kap. 5 vorgestellt, wobei insbesondere der Transfer von Thiolen über die molekulare Monolage hinaus und der Druck von flüssigen Nukleatinszentren in Form von Tropfen aus Silikonöl entwickelt wird.

Alternativ können Substrate auch auf mm-Skala durch Immersion strukturiert werden, indem auf einen flächendeckenden SAM mittels einer Schattenmaske zusätzlich polykristallines Au durch gepulstes *Sputtern* aufgetragen wird. Die zusätzliche Au-Schicht wird dann mit einem zweiten Thiol modifiziert, indem das Substrat in eine entsprechende Lösung eingelegt wird. So kann beispielsweise eine Hälfte eines Substrates hydrophob und die andere Hälfte hydrophil funktionalisiert werden.

3.3.2 Organische Molekularstrahl-Deposition

Nachdem die Präparation aller relevanten Substrate beschrieben wurde, soll nun die OMBD von Perylen kurz geschildert werden. Ein Foto der dazu verwendeten Vakuum-Kammer ist in Abb. 3.14 gezeigt. Die OMBD ermöglicht es ultradünne Schichten organischer Materialien herzustellen. Dabei wird die pulverförmige Ausgangssubstanz in einem Aluminium-Tiegel untergebracht, der sich wiederum in einer Verdampfereinheit befindet (Knudsen-Zelle). Der Tiegel wurde zuvor an Luft ausgeglüht, damit sich an seiner Oberfläche ein Oxid bildet, um chemische Reaktionen mit dem Perylen zu vermeiden. Wird nun der Tiegel im HV geheizt, sublimiert die Substanz und gelangt aus dem organischen Verdampfer. Richtet man diesen auf ein Substrat, so kann die Organik auf der Oberfläche kristallisieren. Ein Shutter am Verdampfer verhindert dabei unnötige Verunreinigungen in der Vakuum-Kammer während des Aufheizens und der Temperaturstabilisierung. Zur Verdampfung von Perylen ist eine Temperatur von etwa 400K notwendig. Sie schwankt leicht, je nachdem wie der Tiegel befüllt wird.

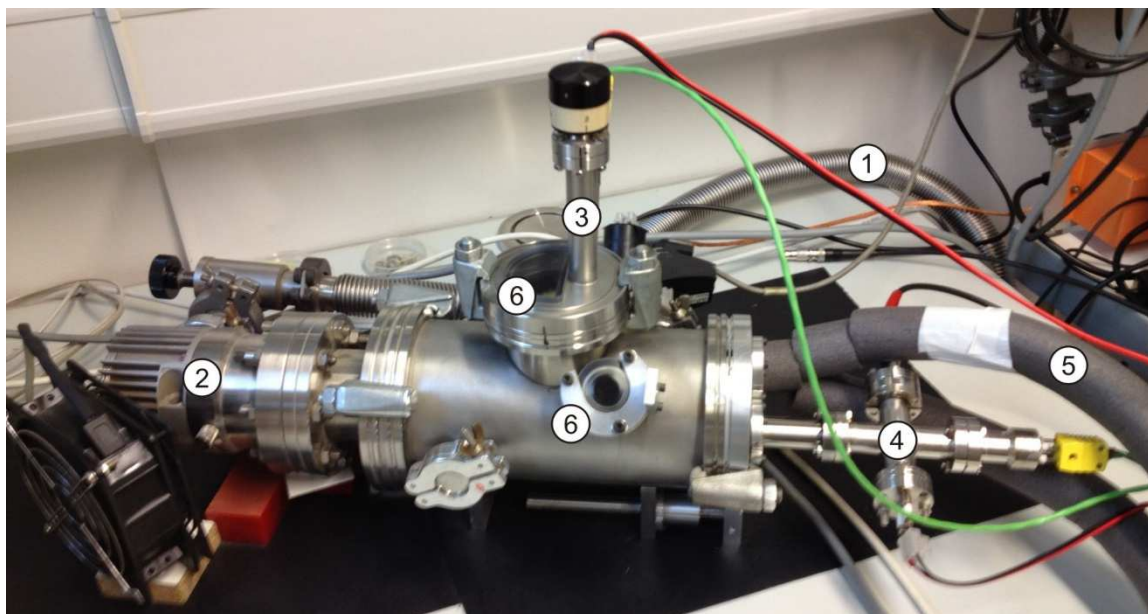


Abb. 3.14: Aufnahme der Vakuum-Kammer zur Präparation von Perylen-Dünnschichten mittels OMBD. (1) zur Drehschieberpumpe, (2) Turbomolekularpumpe, (3) Verdampfer, (4) Heiz- und Thermoelementdurchführungen für den Probenhalter, (5) Durchfluss-Kühlsystem, (6) Sichtfenster

Die Probe ist auf einem Cu-Halter montiert. Sowohl die Temperatur des Verdampfers, als auch die des Probenhalters, wurden mit Hilfe einer LabVIEW-Steuerung kontrolliert. Dabei wurde das System auf siedendes Wasser und flüssigen Stickstoff kalibriert. Vor Beginn der Perylen-Deposition wurde eine Stabilisierung der Temperaturen abgewartet (etwa 2h nach Beginn des Heizens). Dies ermöglicht im Fall des organischen Verdampfers, dass konstante Aufdampfraten eingestellt werden können. Die Temperatur des Substrates wurde zusätzlich mit einem Durchflusssystem gegengekühlt. Eine Cu-Kühlhilfe transportiert dabei die Wärme des Probenhalters ab. Abgesehen von der Messung der Temperatur des Probenhalters, wurde auch die Temperatur unmittelbar an der Oberfläche eines Test-Wafers gemessen. Die wahre Oberflächentemperatur lag somit 0,5-1K unterhalb der des Probenhalters.

Der molekulare Fluss wurde mit Hilfe eines sogenannten Schwingquarzes bestimmt (*Quartz Crystal Microbalance*, QCM), dessen Funktionsweise kurz geschildert werden soll. Ein Schwingquarz ist ein piezoelektrisches Quarzkristallplättchen, an das mittels eines Oszillators ein Wechselfeld angelegt wird. Die Resonanzfrequenz hängt von der Masse des Kristalls ab. Bedampft man den Schwingquarz mit Perylen, so ändert sich seine Gesamtmasse. Damit geht eine Verschiebung der Resonanzfrequenz einher, die unter Berücksichtigung der Dichte des Perylens in eine nominelle Schichtdicke übersetzt werden kann. Eine weitere Eigenschaft des Schwingquarzes ist, dass eine Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz vorliegt. Da der Schwingquarz auf einer Verschiebeeinheit unmittelbar neben dem Probenhalter platziert war, lag eine gewisse thermische Kopplung vor, weshalb ein Gleichgewicht abgewartet wurde, bevor effektive Raten gemessen wurden.

Eine weitere Methode der Präparation von Perylen-Dünnschichten und Einkristallen durch Sublimation bestand darin, dass 1mg gemörserter Perylens zwischen zwei SiO₂-Wafers (oder auch zwischen zwei Glas-Objektträgern) im HV geheizt wurde. Das erlaubt letztlich das Anlegen höherer Temperaturen, ohne dass das Perylen substantiell desorbiert und abgepumpt wird.

Nachdem die Motivation dieser Studie erläutert und die dafür notwendigen Techniken zur Präparation und Charakterisierung beschrieben wurden, werden in den nächsten zwei Kapiteln die Ergebnisse zur polymorph-selektiven und lateral strukturierten Zucht von Dünnsfilmen und Einkristallen des Perylens präsentiert.

Kapitel 4

Polymorph-Selektives Wachstum von Perylen-Einkristallen

In diesem Abschnitt der Arbeit werden nun die Ergebnisse zur polymorph-selektiven Zucht von Perylen-Einkristallen präsentiert. Dabei werden verschiedenste Methoden zur Präparation der α - und β -Phase verwendet. Nachdem zunächst die jeweiligen Strukturen von mesoskopischen Einkristallen aus Toluol-Lösung identifiziert und deren entsprechende Erscheinungsformen beschrieben sind, wird die Kristallisation von Perylen aus der Gasphase mittels OMBD auf inerten SiO_2 -Substraten und wiederholter Sublimation und Kristallisation zwischen zwei solchen Wafern beschrieben. Letztere Methode erlaubt vor allem morphologische Untersuchungen, die eine Identifikation von Defekten ermöglichen und liefert bereits Einkristalle von ausreichender Qualität für die optische Spektroskopie. Im Anschluss wird eine Methode vorgestellt, die auf der Deposition von Perylen in einen dünnen flüssigen Film aus Silikonöl mittels OMBD basiert und eine zuverlässige Methode zur polymorph-selektiven Zucht äußerst definierter und ausgedehnter Einkristall-Plättchen für die optische Spektroskopie in Transmission darstellt. Sie ermöglicht insbesondere die verlässliche Zucht von geeigneten Einkristallen der β -Phase, was bislang nur selten gelungen ist [121]. Gegenstand des letzten Abschnitts ist schließlich die Fluoreszenz der Perylen-Einkristalle, die sich für die α - und die β -Phase in unterschiedlichen Farberscheinungen in CLSM-Aufnahmen widerspiegelt und neben der Tracht ebenfalls zur verlässlichen Identifikation des Polymorphismus benutzt werden kann.

4.1 Präparation von Perylen-Einkristallen aus Lösung

Zunächst werden die Ergebnisse zur polymorph-selektiven Zucht von Perylen-Einkristallen aus Lösung präsentiert und diskutiert. Die Einkristalle werden für diverse XRD-Analysen verwendet. Dabei werden zunächst Messungen in *out-of-plane* und anschließend in *in-plane* Geometrie durchgeführt, um die Polymorphismen zu identifizieren und die azimuthale Orientierung der Einheitszellen zu bestimmen. Die experimentelle Bestimmung kristallographischer Richtungen ist besonders im Hinblick auf die Tatsache, dass die Tracht von α -Einkristalle in einigen Arbeiten nicht korrekt beschrieben, oder kristallographische Achsen verwechselt wurden [7,103,113,116,120], von großer Bedeutung.

Intensive Experimente haben gezeigt, dass zwei verschiedene Methoden der Kristallisation aus Toluol-Lösung zu zwei verschiedenen Erscheinungsformen der Perylen-Kristalle führen. Durch ein abklingendes Abkühlen einer Perylen-Lösung in Toluol von 100°C auf Raumtemperatur erreicht die Lösung irgendwann eine Temperatur, bei der sie den Ostwald-Miers Bereich der Nukleation überschreitet, sodass eine homogene Nukleation einsetzt, wobei ausschließlich Einkristalle wachsen, die in Abb. 4.1 a) dargestellt sind und sich durch einen charakteristischen Winkel σ von etwa 92° auszeichnen. Perfektion, Größe und Habitus der Kristalle hängen dabei davon ab, wie schnell die Lösung abkühlt. Ein langsames Abkühlen im aufgeheizten Wasserbad fördert die Ausprägung eines dreidimensionalen Habitus, während ein rascher Abkühlvorgang der Lösung an Luft die Ausbildung von Plättchen begünstigt. Die Tracht hingegen bleibt erhalten.

Im Gegensatz dazu erhält man rhombisch geformte Kristalle, indem eine Lösung in einem Becherglas bei Raumtemperatur offen stehen gelassen wird. Nach 2-3 Tagen ist das Lösemittel vollständig verdampft, sodass die Kristalle dem Becherglas entnommen werden können (s. Abb. 4.1 c). Dabei ist es ratsam die Kristalle zu ernten, wenn noch ein Rest des Lösemittels vorhanden ist, da sie sonst am Boden des Becherglases festkleben und bei der manuellen Entnahme oftmals zerstört werden. Die Einkristalle weisen nun einen charakteristischen Winkel $\tau = 122^\circ$ auf. Zu bemerken ist, dass die Winkel σ und τ für die Winkel zwischen den Seitenflächen stehen sollen wohingegen in Mikroskopaufnahmen lediglich die Projektionen auf die Basisfläche gemessen werden können. Deshalb sind die charakteristischen Winkel vorerst nur grob angegeben.

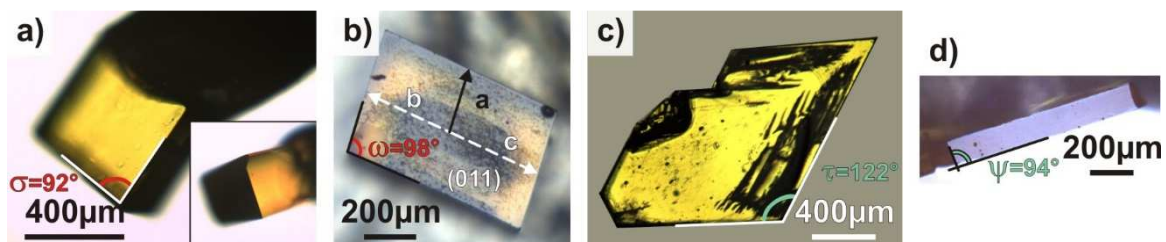


Abbildung 4.1: Zusammenfassung optischer Mikroskopaufnahmen von Perylen-Einkristallen, die aus Toluollösung gewonnen wurden. (a),(c) Plättchen der verschiedenen Erscheinungsformen mit den charakteristischen Winkeln σ und τ und (b),(d) Draufsichten auf die Seitenflächen mit charakteristischen Winkeln ω und ψ (Werte s. Text). Das Inset in Teilbild a) zeigt die Ansicht auf eine Seitenfacette des α -Kristalls und lässt einen Pleochroismus erkennen, der aufgrund der Anisotropie der Kristallstruktur vorliegt.

Tanaka beschreibt bereits 1963 die Zucht von Perylen-Kristallen und die Identifikation des Polymorphismus anhand der Erscheinungsformen [116]: Neben der seit 1953 bekannten dimeren Struktur der α -Phase [140] züchtete er erstmals eine hexagonale Erscheinungsform, die er als einen neuen, monomeren Polymorphismus identifizierte. Die hexagonale Form von Kristallen in der β -Phase wurde auch von Urbelis und Swift [121] dokumentiert und ist in Abb. 4.1 c) angedeutet: Hier hat ein rhombischer Kristall eine zusätzliche Facette, die sich äquivalent auch auf der gegenüberliegenden Kristall-Seite hätte bilden könnte, sodass ein Hexagon vorliegen würde. Es liegt also der Verdacht nahe, dass eine Korrelation zwischen Kristall-Form und Phase vorliegt. Da die Einkristalle eine laterale Ausdehnung von z.T. 1mm (s. Abb. 4.1 c)

und eine Dicke von 100-400 μm erreichen (s. Abb. 4.1 b, d), ist eine XRD-Analyse zur Identifikation der Strukturen der beiden Formen möglich. Die *out-of-plane* Messungen an den Plättchen-förmigen Kristallen aus Abb. 4.1 a, c) sind in Abb. 4.2 dargestellt.

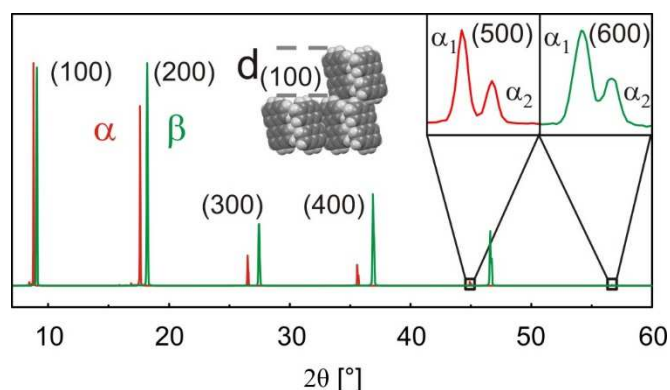


Abbildung 4.2: θ - 2θ Aufnahmen, die die unterschiedliche Position der (n00)-Reflexe der α - (rot) und β -Phase (grün) zeigen. In höherer Ordnung tritt eine Aufspaltung aufgrund der Feinstruktur des Röntgenlichts auf.

Insgesamt kann eine Korrelation zwischen Erscheinungsform und Struktur bestätigt werden: Die α -Phase erscheint nahezu rechteckig und die β -Phase wächst eindeutig rhombisch. Die Vielzahl an (n00) Reflexen spiegelt zum einen die exzellente Kristallinität wider und erlaubt zum anderen eine verlässliche Identifikation der Phase aufgrund der nur geringfügigen Differenz der Netzebenenabstände von $\Delta d_{(100)} = 0,36 \text{ \AA}$, die sich in einer etwas verschobenen Position der jeweiligen (n00)-Reflexe widerspiegelt (s. Abb. 4.2, rot: α -Phase, grün: β -Phase). Die Position der Reflexe ist in hervorragender Übereinstimmung mit den erwarteten Werten [111]. Die hohe Perfektion der Einkristalle wird weiterhin dadurch bekräftigt, dass in hoher Ordnung die (n00)-Reflexe eine Aufspaltung aufweisen (s. Abb. 4.2 *inset*), die aufgrund der $K\alpha_{1,2}$ -Feinstruktur des Röntgenstrahls beobachtet werden kann und nur bei sehr perfekten Gittern auftritt.

Zusätzliche Ergebnisse zur Bestimmung der Einheitszellparameter wurden durch Messungen am Einkristalldiffraktometer generiert und sind in Tab. 4.1 zusammengefasst. Die Resultate zeigen auch hier eine exzellente Übereinstimmung der Werte der Einheitszellparameter mit den Literaturdaten [111]. Eine Orientierung der Einheitszellen relativ zu den jeweiligen Kristallgeometrien konnte aus dieser Messungen allerdings nicht abgeleitet werden.

	α -Phase (exp.)	β -Phase (exp.)	α -Phase [111]	β -Phase [111]
T [K]	100	100	150	200
a [\AA]	10,21	9,77	10,24	9,76
b [\AA]	10,77	5,82	10,79	5,84
c [\AA]	11,06	10,55	11,13	10,61
β [$^\circ$]	101,13	96,92	100,92	96,77

Tabelle 4.1: Einheitszellenparameter der α - und der β -Phase: Vergleich der Ergebnisse am Einkristalldiffraktometer (links) mit den Werten aus der Literatur (rechts). Die entsprechenden Temperaturen während der Messungen sind ebenfalls angegeben.

Die Einkristalle aus Toluollösung erlauben eine Bestimmung weiterer charakteristischer Winkel, nämlich die zwischen der (100)-Netzebene und den Seitenfacetten (s. Abb. 4.1 b, d). Diese betragen ca. $\omega = 98^\circ$ und $\psi = 93^\circ$ für die α - und die β -Phase. Eine eingehende Betrachtung der Kristalle zeigt, dass alle Seitenfacetten äquivalent sind. Eine Analyse mit dem Programm KRISTALL2000 bestätigt dies und liefert weiterhin, dass die Seitenfacetten äquivalente {011}-Netzebenen darstellen. Es soll an dieser Stelle kurz beschrieben werden, wie man dabei vorgeht: Zunächst muss durch raten eine Tracht gefunden werden, die die charakteristischen Winkel σ/ω und τ/ψ für die α - und die β -Phase aufweist. Für die α -Phase ist der Betrag der Einheitsvektoren b und c (s. Tab. 4.1) relativ ähnlich, während für die β -Phase die Beträge deutlich variieren. Gleichzeitig erscheinen die (100)-Ebenen der realen Kristalle nahezu rechtwinklig oder eindeutig rhombisch. Dies legt den Schluss nahe, dass die Seitenfacetten von den Einheitsvektoren b und c aufgespannt werden. Damit muss es sich bei den Seitenfacetten um die äquivalenten {011}-Ebenen handeln. Diese bilden die Winkel ω bzw. ψ zur (100)-Ebene im jeweiligen Polymorphismus, was anhand der mit KRISTALL2000 konstruierten Tracht nachgemessen und überprüft werden kann. Die konstruierten Winkel passen alle gut zu den bisher gemessenen Werten für σ/ω und τ/ψ (s. Tab. 4.2) und sind darüber hinaus identisch mit ermittelten Winkeln aus dem Visualisierungsprogramm Mercury, welches der Darstellung von Kristallstrukturen aus der Cambridge Struktur-Datenbank (*Cambridge Structural Database*, CSD) [141] dient.

α-Phase	$\star (011), (01-1) \star (0-1-1), (0-11)$	$\sigma = 90,76^\circ$
	$\star (100), \{011\}$	$\omega = 97,65^\circ$
β-Phase	$\star (011), (01-1) \star (0-1-1), (0-11)$	$\tau = 121,97^\circ$
	$\star (100), \{011\}$	$\psi = 93,28^\circ$

Tabelle 4.2: Charakteristische Winkel von Einkristallen der α - und β -Phase, wobei hier nun die tatsächlichen Winkel zwischen den jeweiligen Ebenen angegeben sind (keine Projektionen).

Aus der Identifikation der Seitenflächen als {011}-Facetten kann im Grunde genommen bereits auf die azimuthale Orientierung der Einheitszelle beider Phasen innerhalb der bc -Ebene geschlossen werden. Nichtsdestotrotz soll ein experimenteller Nachweis durch XRD *in-plane* Messungen erbracht werden. Hierzu wird ein zu untersuchender Kristall zunächst auf maximale Intensität hinsichtlich des (100)-Reflexes einjustiert. Danach wird die Probe je nach Polymorphismus um den Winkel ω/ψ gekippt, sodass nun einer der {011}-Reflexe detektiert werden kann. Im Experiment war dies für beide Phasen die $(0\bar{1}1)$ -Ebene. Die azimuthale Verteilung aller Reflexe wird dann gemessen, indem die Probe um a^* herum gedreht wird, die Drehachse ist also orthogonal zur (100)-Netzebene. Solche Messungen werden auch als ϕ -scans bezeichnet, wobei ϕ den Winkel der Rotation kennzeichnet. Für monokline Systeme, wie die Perylen-Phasen es sind, erscheinen dabei nicht alle Reflexe der vier äquivalenten {011}-Netzebenen, obwohl gegenüberliegende Seitenfacetten parallel zueinander verlaufen. Eine Skizze in Abb. 4.3 a) verdeutlicht, warum eine Netzebene nur ein Signal zum Diffraktogramm beitragen kann: Während der Rotation vollzieht die $(0\bar{1}1)$ -Netzebene, die bereits ein Signal liefert, da auf diese einjustiert wurde, eine Bewegung entlang eines Kegels. Man erkennt, dass die Ebene nach 180° derart geneigt ist, dass die Bedingung für eine Bragg-Reflexion nicht mehr gegeben ist. Es gibt also nur eine Position für einen Bragg-Reflex für zwei gegenüberliegende

Seitenfacetten. Als Konsequenz können in der Summe nur zwei Signale detektiert werden. Neben dem $(0\bar{1}1)$ -Signal aus der Justage, sollte ein Reflex der (011) -Ebene auftreten, wobei die beiden Signale ungefähr die Winkel σ bzw. τ der jeweiligen Phasen einschließen sollten, da es sich hier letztlich um Projektionen der tatsächlichen Winkel zwischen den Seitenfacetten auf die (100) -Ebene handelt, die gemessen werden können. Man beachte, dass erst die aus Kristall2000 ermittelten Winkel ω und ψ aus Tab. 4.2 *in-plane* Messungen an Einkristallen ermöglichen. Die Werte hingegen, die bisher aus optischen Mikroskopaufnahmen gewonnen wurden (s. Abb. 4.1 b, d), sind hierzu zu ungenau. Bei dieser Art Messung ist es nämlich notwendig das Kippen der Probe um den Winkel ω/ψ zur Justage auf eine der $\{011\}$ -Netzebenen mit einer Genauigkeit vorzunehmen, die ungefähr der Breite der Reflexe (s. Abb. 4.3 d) entspricht, da diese ansonsten im Diffraktogramm nicht auftreten. Die Breite der Signale entlang ω/ψ sollte dabei etwa gleich der Breite entlang ϕ sein. Abb. 4.3 b, c) präsentiert die *in-plane* Messungen in polarer Darstellung. Die Überlagerung der Diffraktogramme mit den Konturen der Kristalle ist dabei so zu verstehen, dass eine Seitenfacette parallel zu seinem entsprechenden Signal verläuft. Die $(0\bar{1}1)$ -Reflexe wurden auf 0° kalibriert.

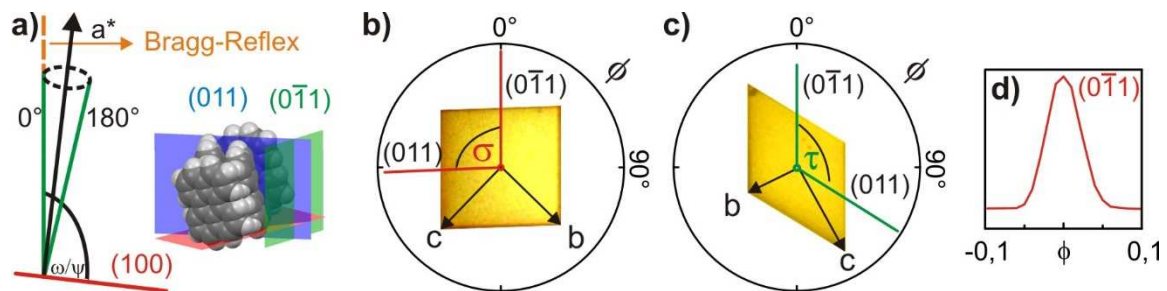


Abbildung 4.3: (a) Prinzip einer *in-plane* Messung. Azimuthale XRD ϕ -scans der $\{011\}$ -Reflexe von Perylen-Einkristallen der (b) α - und (c) β -Phase. Zur Veranschaulichung der Orientierung der Einheitszellen in der bc -Ebene sind die Konturen der jeweiligen Einkristalle den Diffraktogrammen überlagert. In (d) ist eine lineare Darstellung eines Reflexes beispielhaft am $(0\bar{1}1)$ -Peak der α -Phase gezeigt.

In dieser Darstellung erkennt man unweigerlich, dass die gemessenen $(0\bar{1}1)$ - und (011) -Reflexe jeweils ungefähr die Winkel σ und τ einschließen. Damit ist ein experimenteller Nachweis erbracht, dass es sich bei den Seitenfacetten um die $\{011\}$ -Ebenen handelt. Wir kennen nun die azimuthale Orientierung der Einheitszellen, die in Abb. 4.3 b) eingezeichnet ist. Für beide Phasen gilt, dass der b -Vektor in Richtung der Winkel σ bzw. τ zeigt. Die nun vollständig beschriebene Tracht der Kristalle beider Phasen mit ihren jeweiligen charakteristischen Winkeln ist nochmals in Abb. 4.4 a, b) zusammengefasst.

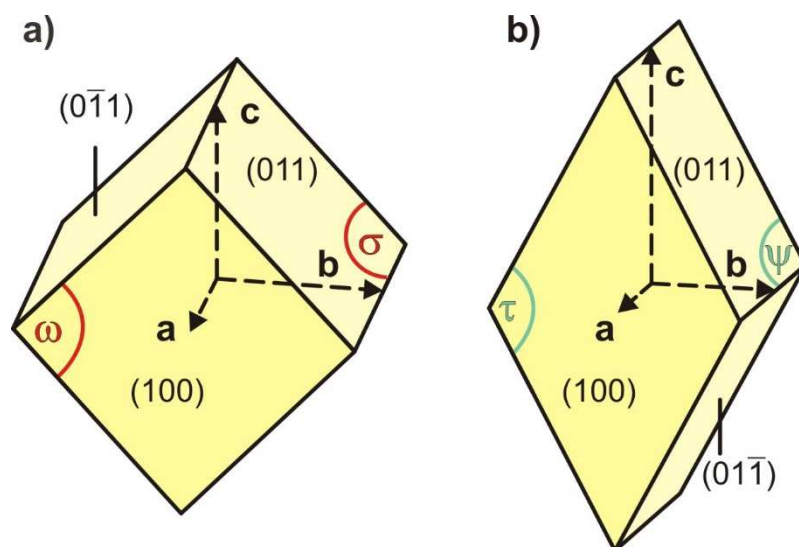


Abbildung 4.4: Tracht von (a) α - und (b) β -Einkristallen nach KRISTALL2000.

Damit können nun polarisationsabhängige Absorptionsmessungen mit kristallographischen Richtungen korreliert werden. Aufgrund ihrer Ausdehnung sind solche mesoskopischen Kristalle allerdings nicht dazu geeignet spektroskopische Messungen in Transmission durchzuführen. Hierzu benötigt man wesentlich dünnere Plättchen, da organische Halbleiter eine hohe Extinktion aufweisen. Ein Nachteil der Präparation aus Lösung besteht sicherlich auch in Löse-mitteleinschlüssen. In den nächsten Unterkapiteln wird gezeigt, wie die Zucht von einkristallinen Plättchen mit Hilfe von Sublimationsmethoden gelingen kann.

4.2 Präparation von Perylen-Einkristallen aus der Gasphase

Zwei Methoden zur Präparation von Perylen-Filmen und Kristallen werden in diesem Abschnitt erläutert und hinsichtlich einer Polymorphselektivität bewertet. Zum einen wird das Ausgangsmaterial mittels OMBD auf ein oxidiertes Si-Substrat aufgedampft, zum anderen, mittels Umsublimation zwischen zwei Substraten im Hochvakuum geheizt. Die aus der Gasphase präparierten Schichten und Kristalle werden hinsichtlich ihrer Struktur und Morphologie mittels XRD und AFM untersucht. In der Tat gibt es trotz zahlreicher Studien zu optischen Eigenschaften des Perylens bisher keinerlei mikroskopische Charakterisierung. Da Defekte auf diese Weise vernachlässigt werden, stellen vor allem die morphologischen Untersuchungen eine elementare Komponente dieser Studie dar.

Die Deposition mit Hilfe einer Knudsen-Zelle liefert auf einkristallinen Metall-Substraten wohl-orientierte, allerdings polykristalline Schichten, die zur Entnetzung neigen [105]. Abb. 4.5 zeigt ein ähnliches Szenario für Perylen-Dünnschichten auf oxidierten Si-Wafern, die bei verschiedenen Temperaturen mittels OMBD präpariert wurden, wobei die Morphologie der resultierenden Filme signifikant von der Substrattemperatur T_s abhängt.

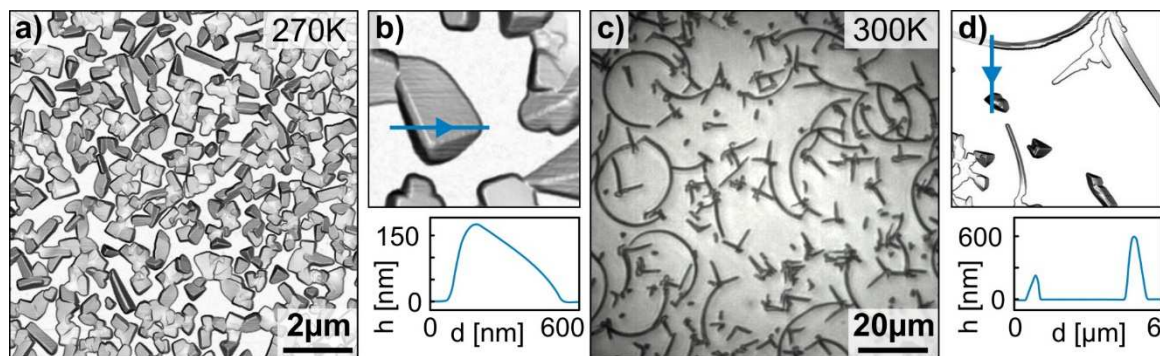


Abbildung 4.5: Mikroskopaufnahmen, die die morphologische Beschaffenheit von nominell 60nm dicken Perylen-Filmen auf oxidierten Si-wafern zeigen. Die Filme wurden bei einer Rate von jeweils 5Å/min präpariert, wobei in (a) die Substrattemperatur 270K (dargestellt ist der Betrag des Gradienten der AFM-Topographie) und in (c) 300K beträgt (optische Aufnahme). Entsprechende AFM-Daten und deren dazugehörige topographische Querschnittsprofile sind in (b) und (d) dargestellt.

Die AFM-Daten zeigen, dass bei 270K zum Teil unzusammenhängende Inseln mit einer lateralen Ausdehnung von bis zu 1µm vorliegen, die entweder rechteckig oder tetrahedral erscheinen. Die ausgeprägte Entnetzung der Filme wird auch anhand der topographischen Querschnittsprofile deutlich: Bei einer nominellen Schichtdicke von 60nm, erreichen einzelne Inseln eine Höhe von 100-150nm (s. Abb. 4.5 b). Der Effekt ist bei 300K noch deutlicher ausgeprägt. Hier liegen nun voneinander separierte, gekrümmte Nadeln vor, die eine Länge von 10-30µm und eine Höhe von etwa 300nm haben, während individuelle tetrahedrale Kristallite eine Höhe von mehr als 500nm erreichen (s. Abb. 4.5 d). Außerdem beobachtet man verzweigte Strukturen, die für Perylen bereits auf Cu(110) gefunden wurden [105]. [Dieses Wachstum wird im Allgemeinen als Skelettwachstum bezeichnet und ist charakteristisch für eine diffusionslimitierte Aggregation [142].

Da diese Methode keine ausgedehnten Perylen-Einkristalle liefert, die optisch charakterisiert werden könnten, wird nun ein Ansatz gewählt, der auf Kristallisation durch wiederholte Resublimation basiert. Typischerweise wird dabei etwa 1mg Perylen zwischen zwei oxidierten Si-Wafern platziert und im Hochvakuum geheizt. Perylen-Dünnsfilme beginnen bei 350K zu desorbieren [143]. Da ein Deckelsubstrat aber eine Desorption verhindern sollte, liegt die Vermutung nahe, dass eine Kristallisation am Deckelsubstrat stattfinden sollte, wobei auf diese Weise eine höhere Substrattemperatur angeboten werden kann, was typischerweise mit ausgedehnteren Kristalliten einhergeht. Der Probenhalter wurde auf 350K geheizt und stabilisiert, wobei das Deckelsubstrat 347-348K erreichte. Wird das System nun etwa 3h auf Temperatur gehalten wurde, so erfolgt ein vollständiger Transfer des Materials zum Deckelsubstrat, an dem Kristallisation einsetzt. Dieser Vorgang wird nun mehrmals wiederholt (typischerweise 3-5 Wiederholungen), wobei die Substrate getauscht werden. Dabei findet eine kontinuierliche Verdünnung des Materials auf dem Substrat statt (s. Abb. 4.6 a-c)), wobei die Inhomogenität des Films (siehe Newton-Ringe im unteren *Inset* in Abb. 4.6 a) von Vorteil ist, da lokal geeignete Wachstumsbedingungen für definierte Kristalle vorliegen, die mit zunehmender Anzahl an Wiederholungen im häufiger zu beobachten sind. Generell haben die experimentellen Be-

obachtungen gezeigt, dass die Effizienz der Bildung wohlgeformter Kristalle bei dieser Methode kritisch davon abhängt, wie viel Ausgangsmaterial benutzt wird und wie homogen dieses Pulver auf das Trägersubstrat aufgebracht wird. Ferner spielen neben der Dauer des Experiments auch die Substrattemperatur und die Temperaturrampe eine entscheidende Rolle, wobei sich die Dicke des aufgetragenen Perylens auf den Abstand und damit die thermische Kopplung der beiden Substrate auswirkt und letztlich die effektive Substrattemperatur beeinflusst. Zusammen beeinflussen diese Parameter die Kristall-Wachstumsrate, die lokal fluktuiert.

In Abb. 4.6 sind typische Szenarien dargestellt, wie man sie nach unterschiedlicher Anzahl an Wiederholungen vorfindet: Nach einer Wiederholung kann die Ausbildung eines zusammenhängenden und vollständig geschlossenen polykristallinen Dünnsfilms beobachtet werden, dessen Kristallinität an sich zunächst nur durch eine optische Aufnahme mit Polarisationsfilter angedeutet ist. So erscheinen einzelne kristalline Domänen, die sich in ihrer azimuthalen Orientierung unterscheiden in unterschiedlicher Intensität, da eine anisotrope Absorption linear polarisierten Lichts vorliegt (s. *inset* Abb. 4.6 a).

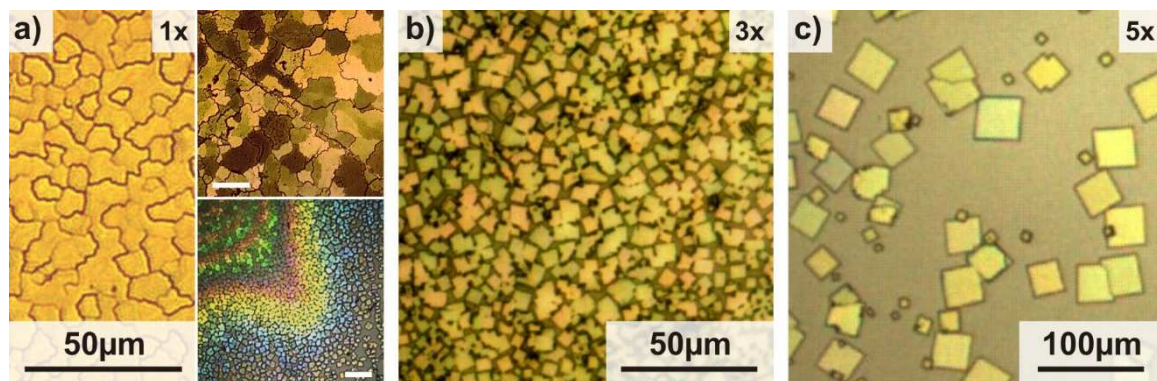


Abbildung 4.6: Optische Mikroskopaufnahmen, die die Entwicklung von Perylen-Kristallen bei mehrfacher Umsublimation zwischen zwei inerten Substraten zeigen: (a) Polykristalliner Film nach 1-facher Umsublimation (*Inset* oben: Aufnahme mit Polarisationsfilter; *Inset* unten: Aufnahme in Reflexion, die eine inhomogene Schichtdicke bestätigt, siehe Newton-Ringe; *Scale-Bars* betragen jeweils 50µm), der sich nach (b) 3-facher Durchföhrung größtenteils zu miteinander verzwilligten Kristallen und nach (c) 5 Wiederholungen zu ausgedehnten und voneinander separierten Einkristallen transformiert.

Nach dreifacher Durchföhrung findet neben einer Verdünnung des Films durch Abpumpen des an den Substratkanten austretenden Perylen-Dampfs auch die Ausbildung von charakteristischen Winkel statt. Für eine polarisationsaufgelöste, optische Analyse von separierten Einkristallen, ist eine Verzwilligung, wie sie in Abb. 4.6 b) zu sehen ist, möglichst zu vermeiden. Dies gelingt nach typischerweise insgesamt 5 Zyklen (s. Abb. 4.6 c). Es bilden sich Einkristalle mit einer lateralen Ausdehnung von bis zu 50µm, die charakteristische Erscheinungsformen besitzen. Insgesamt können vier Typen beobachtet werden die in Abb. 4.7 zusammengefasst sind:

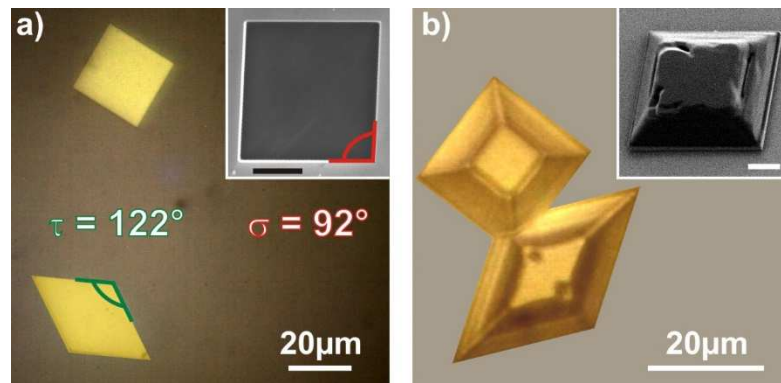


Abbildung 4.7: Optische Mikroskopaufnahmen verschieden geformter Perylen-Einkristalle aus Umsublimation: (a) Kristall-Plättchen der α - und β - Phasen (*inset*: SEM-Aufnahme mit hervorgehobenem charakteristischem Winkel σ). (b) Pyramidal gewachsene Kristalle beider Phasen (*inset*: SEM-Aufnahme zur Verdeutlichung der Pyramidalen Gestalt)

Zum einen findet man plättchenförmige Einkristalle der α - und β -Phase. Dass Kristalle der α -Phase nicht exakt die rechteckige Grundform besitzen, ist im *Inset* Abb. 4.7 a) durch eine SEM-Aufnahme hervorgehoben. Übersieht man dies, so neigt man dazu die azimuthale Orientierung der orthogonalen Einheitszellenvektoren a und b als parallel zu den Kristallkanten fest zu legen. Dies ist allerdings nicht der Fall, was in Kapitel 4.1 gezeigt wurde und eine korrekte Korrelation zwischen molekularer Struktur und optischen Eigenschaften im Rahmen polarisationsaufgelöster spektroskopischer Messungen möglich macht.

Darüber hinaus zeigt Abb. 4.7 b), dass beide Grundformen auch in Gestalt von Pyramiden/stümpfen vorliegen, was anhand des Kontrastes der Seitenfacetten in der SEM-Aufnahme im *inset* ersichtlich ist, die in diesem Fall mit einem schrägen Einfallswinkel aufgenommen wurde, um die pyramidale Morphologie zu betonen. Es ist anzumerken, dass die β -Phase in Plättchenkonfiguration sehr selten beobachtet wird, während die α -Phase die eindeutig dominante Spezies darstellt. Dies ist ein Hinweis auf eine erhöhte thermische Stabilität der α -Phase. Entsprechende Kristalle, die an Luft geheizt wurden, zeigen das erwartete Verhalten (s. Abb. 4.8). Allerdings kann bei diesem Experiment offenbar keine Phasentransformation ($\beta \rightarrow \alpha$) beobachtet werden, denn würde eine solche stattfinden, so sollte anschließend keine Sublimation des neu entstandenen α -Kristalls einsetzen, da diese Phase ja nach Abb. 4.8 a) innerhalb des untersuchten Temperaturregimes stabil bleibt. Diese Beobachtung ist mit den Literaturdaten im Widerspruch [111,116]. Darüber hinaus ist die kritische Temperatur der irreversiblen Phasentransformation nicht eindeutig bekannt, da innerhalb der wohl umfassendsten Studie zu diesem Thema widersprüchliche Angaben gemacht werden [111].

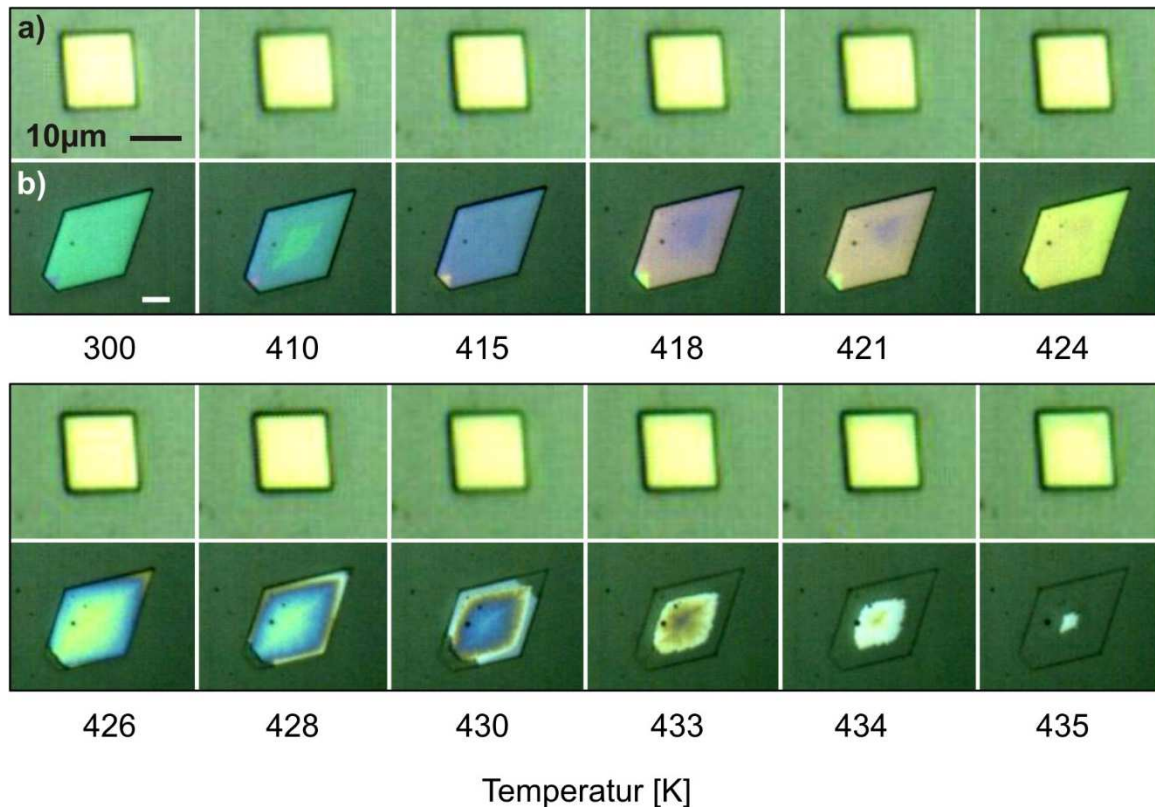


Abbildung 4.8: Serie optischer Mikroskopaufnahmen verschieden geformter Perylen-Einkristalle aus Umsublimation bei Temperaturen von 300K – 435K: Während (a) die α -Phase stabil bleibt, beginnt (b) die β -Phase ab ca. 375K ihre Farbe verändern (gezeigt ab 410K) und ab ca. 425K zu sublimieren.

Um die kristalline Struktur der bisher präsentierten Perylen-Dünnschichten zu untersuchen, wurden XRD-Studien herangezogen. Dabei wurden Messungen in Bragg-Brentano Geometrie durchgeführt und die Positionen der auftretenden (100)-Reflexe mit bereits bekannten Werten für die α - und die β -Phase verglichen [111]. Abb. 4.9 zeigt den relevanten Ausschnitt der Diffraktogramme der mittels OMBD und Umsublimation präparierten Schichten.

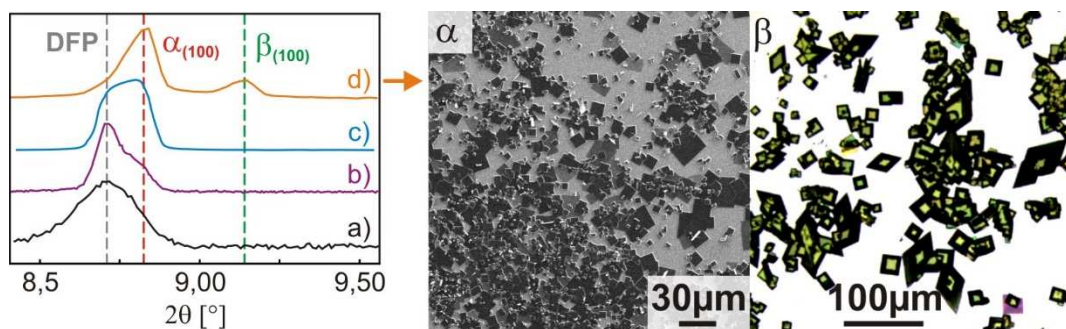


Abbildung 4.9: Vergleich der XRD-Daten der unterschiedlich präparierten Perylen-Schichten auf SiO_2 : (a) nominell 30nm Perylen bei 270K und $5\text{\AA}/\text{min}$, Perylen-Pulver nach (b) 1-facher (s. Abb. 4.6 a), (c) 3-facher (s. Abb. 4.6 b) und (d) 5-facher Umsublimation (s. optische Mikroskopaufnahmen rechts). Die gestrichelten Linien markieren die erwarteten Positionen der (100)-Reflexe entlang 2θ für die bereits bekannten Polymorphismen und eine neue substratvermittelte Dünnschichtphase (DFP).

Nach 5-facher Umsublimation (s. Abb. 4.6 c) und 4.9 d) erhält man zwei deutliche Beugungs-Maxima bei den Winkeln $8,80^\circ$ und $9,12^\circ$, die mit den bisher bekannten Werten für die α - (rot-gestrichelte Linie bei $8,79^\circ$) und die β -Phase (grün-gestrichelte Linie bei $9,11^\circ$) in exzellenter

Übereinstimmung sind. Der geringere Anteil der β -Phase äußert sich hierbei durch einen dominanten Anteil des α -Reflexes. Dieser erscheint bei Perylen-Dünnschichten, die mittels OMDB präpariert wurden, bei einem etwas kleineren Winkel von $8,71^\circ$, während ein β -Signal nicht beobachtet wird. Da nach der Bragg-Gleichung (2) ein etwas kleinerer Winkel 2θ bedeutet, dass der (100)-Netzebenenabstand erhöht sein muss, reflektiert das Auftreten des bereits dokumentierten [144], aber bisher unidentifizierten Signals bei $8,71^\circ$ die anfängliche Bildung einer neuen kristallinen Phase mit erhöhtem Netzebenenabstand ($d_{(100)} = 10,15\text{\AA}$), verglichen zur α -Phase ($d_{(100)} = 10,06\text{\AA}$). Für PAHs, die auf inerten Substraten in aufrechter molekularer Orientierung wachsen, wie etwa Pentacen [145], Perfluoropentacen [146], Sexithiophen [147], p-Sexiphenyl [148] oder das Ladungsträgertransfersalz TTF-TCNQ [149], wurde das Auftreten einer solchen substratvermittelten Phase bereits beobachtet und wird als Dünnschichtphase bezeichnet. Wie im Fall des Pentacens – kann die Bildung einer Dünnschichtphase des Perylens auf eine geringfügige vertikale Verschiebung eines jeden zweiten Moleküls innerhalb der (100)-Ebene der α -Phase zurückgeführt werden. Wie in Abb. 4.10 a) dargestellt, hat nun jedes Molekül direkten Kontakt zur Substratoberfläche, wodurch eine etwas aufrechtere Orientierung als auch eine Stabilisierung dieser substratvermittelten Phase einhergeht. In detaillierten Untersuchungen zeigte sich, dass die Dünnschichtphase des Pentacens durch eine geringere Oberflächenenergie gekennzeichnet ist [52] während mit zunehmender Schichtdicke die Gitterenergie des *bulk*-Polymorphs energetisch begünstigt ist [150]. Abb. 4.10 soll die Bildung einer Dünnschichtphase veranschaulichen und plausibel machen.

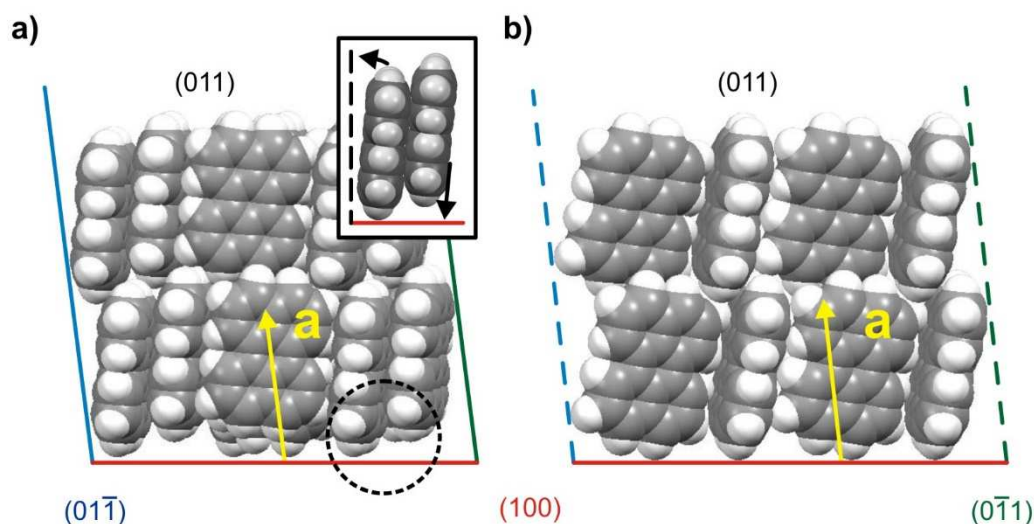


Abbildung 4.10: (a),(b) Draufsichten auf die (011)-Ebenen der α - und β -Phase zur Erläuterung der Dünnschichtphase: Nur eines der gepaarten Moleküle im *bulk* der α -Phase hat Kontakt zur Substratoberfläche. Durch eine vertikale Verschiebung und Aufrichtung der Moleküle wird in der Dünnschichtphase Energie gewonnen.

Wie in Abb. 4.9 zu sehen ist, ist diese Dünnschichtphase auch in Proben vertreten, die mittels Umsublimation hergestellt wurden. Je öfter dabei die Umsublimation wiederholt wird, desto geringer wird allerdings ihr Anteil, bis mit zunehmender Verdünnung letztlich nur noch der reine α -Peak vorliegt (s. Abb. 4.9 b-d). Morphologisch betrachtet überwiegt die Dünnschichtphase, wenn eine geschlossene polykristalline Schicht vorliegt, die keine charakteristischen Konturen der α -Phase aufweist (vgl. dazu Abb. 4.6 und Abb. 4.9).

Insgesamt ist die Dünnschichtphase in einem Diffraktogramm dann dominant, wenn ein geschlossener Film vorliegt (s. Abb. 4.9 b). Hier sind die Moleküle recht immobil und müssen letztlich eine Wechselwirkung mit dem Substrat eingehen. Mit zunehmender Verdünnung nimmt auch die Mobilität der Perylen-Moleküle zu, sodass die energetisch günstigsten Plätze besetzt werden können. Einen wichtigen Beitrag zur Diffusion liefert hier auch die Substrattemperatur, die mit 347-348K knapp unterhalb des Desorptionslimits von Perylen liegt [38]. So werden nach mehreren Heizzyklen schließlich die thermodynamisch stabilen Formen der Kristalle realisiert, was das nur gelegentliche Auftreten der thermisch instabileren β -Phase (s. Abb. 4.8) plausibel macht.

Die Entwicklung der α -Phase aus einer anfänglich gebildeten Dünnschichtphase legt den Schluss nahe, dass die Dünnschichtphase, ähnlich wie es beim Pentacen der Fall ist, als struktureller *precursor* mit nahezu übereinstimmenden Interlagenabständen agiert. Dies lässt ebenfalls eine gewisse Rationalisierung der überwiegenden Abwesenheit von Kristallen in der β -Phase zu.

In Kap. 4.4 werden wir sehen, dass β -Kristalle oftmals an α -Kristallen nukleieren, sodass hier eine Kristallisation ohne vorherige Bildung einer anfänglichen Dünnschicht-Keimlage stattfindet.

Es ist anzumerken, dass die Methode der Umsublimation ein Defizit hinsichtlich einer polymorph-selektiven Zucht von Perylen-Kristallen aufweist, weil die β -Phase nicht verlässlich präpariert werden kann. Insgesamt erscheint die Situation bei der Umsublimation sehr komplex. In einigen Fällen erhält man auch nach mehreren Durchläufen keine ausgedehnten Plättchen-Kristalle, sondern vielmehr Kristallite die morphologisch ähnlich zu denen in Abb. 4.5 und für optische Messungen in Transmission ungeeignet sind. Insgesamt weist diese Methode einen erheblichen Mangel an Reproduzierbarkeit auf. Nichtsdestotrotz ermöglicht das partielle Auftreten von Einkristall-Plättchen neben optischen Messungen auch eine AFM-Charakterisierung. Abb. 4.11 fasst zunächst die Resultate der AFM-Messungen an pyramidal gewachsenen α - und β -Kristallen zusammen.

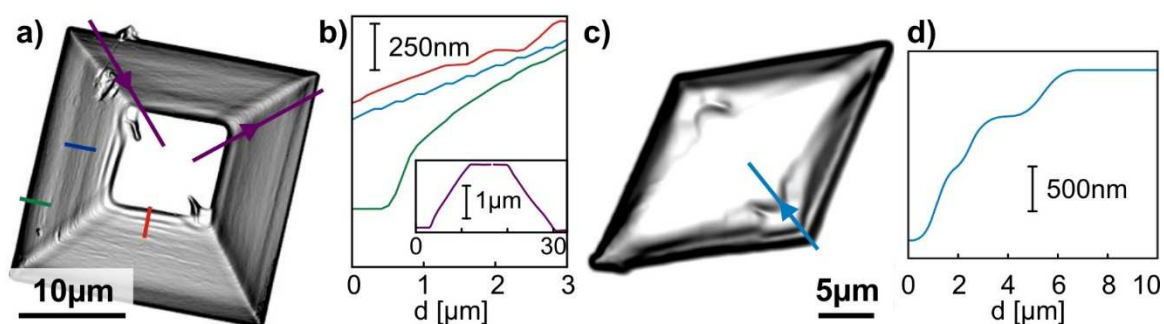


Abbildung 4.11: AFM-Daten, die die morphologische Beschaffenheit von einkristallinen Pyramidenstümpfen der (a,b) α -Phase und (c,d) β -Phase zeigen. Als *inset* in (b) ist ein topographisches Profil abgebildet, welches eine grundsätzliche pyramidale Morphologie nochmals bestätigt, während detailliertere topographische Profile zu den Seitenflächen die Anwesenheit von sogenannten *kinks* bestätigen. (d) Topographisches Höhenprofil des b-Kristalls verdeutlicht auch in diesem Fall, dass keine niedrig indizierte (hkl)-Seitenfacetten vorliegen.

Eine AFM-Analyse erlaubt eine Dickenbestimmung der Kristalle. Dies ist insbesondere hinsichtlich optischer Messungen in Transmission relevant, da organische Halbleiter elektromagnetische Strahlung relativ stark absorbieren, sodass die Dicke der Kristalle für den Ausgang einer Absorptionsmessung entscheidend ist. Pyramidale Perylen-Einkristalle haben hier typischerweise eine Dicke von 1-2 μm (s. Abb. 4.11 c) und absorbieren in einigen Fällen bereits zu viel Intensität im UV/vis-Bereich, als dass Signale gemessen werden könnten. Prinzipiell wäre eine Indizierung der Seitenfacetten denkbar, indem anhand der topographischen Querschnittsprofile die Winkel der Seitenfacetten zur (100) Ebene ermittelt und passende niedrig indizierte Netzebenen gesucht werden. Ein Blick auf Abb. 4.11 a, b, d) zeigt allerdings die Anwesenheit von sogenannten *kinks* auf den Seitenfacetten, die in Kap. 4.4 auch im Zusammenhang mit parasitären optischen Eigenschaften eine Rolle spielen werden. Die Präsenz der *Kinks* legt den Schluss nahe, dass es sich in diesem Fall um geschichtete Lagen handelt, die insgesamt eine pyramidale Morphologie zur Folge haben, ohne dass niedrig indizierte Netzebenen zugeordnet werden könnten. Auch mit dem Programm KRISTALL2000 konnte keine Tracht gefunden werden, die der pyramidalen Gestalt der α - und β -Kristalle nahe kommt. Aus diesem Grund, scheint die pyramidale Form keine thermodynamische Gleichgewichtsform darzustellen. In einem solchen Fall ist die Diffusion der Moleküle für die resultierende Kristallform unerheblich. Vielmehr sollte die Morphologie von der Wachstumsgeschwindigkeit bestimmt sein. Eine detailliertere AFM-Analyse der Plateaus der Pyramidenstümpfe stützt die Vorstellung eines kinetisch kontrollierten Wachstums.

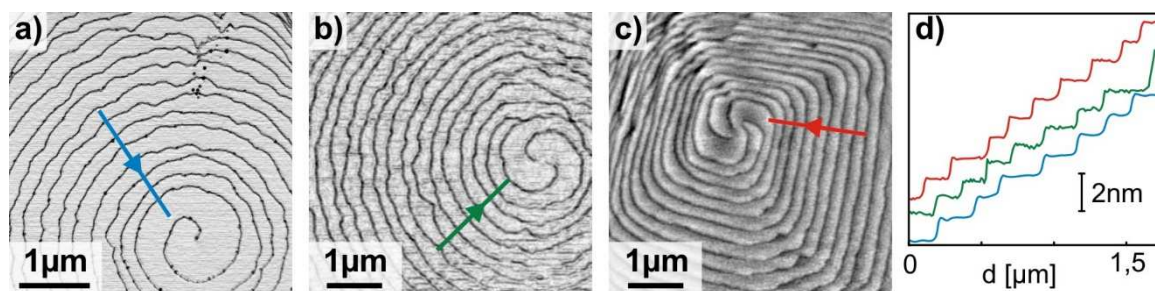


Abbildung 4.12: (a)-(c) Vergrößerte AFM-Aufnahmen der Plateaus der Pyramidenstümpfe, die ein Spiralwachstum unterschiedlicher Komplexität aufweisen. (d) Alle dazugehörigen topographischen Querschnittsprofile zeigen, dass stets monomolekulare Stufen in radialer Richtung vorliegen. Die Spiralversetzungen aus (a,b) wurden auf den Plateaus von β -Kristallen beobachtet, während die vierfache Spirale aus (c) auf einem α -Kristall gemessen wurden.

In Abb. 4.12 a)-c) sind AFM-Aufnahmen von Plateaus pyramidal gewachsener Perylen-Einkristalle gezeigt, die ein Spiralwachstum verschiedener Komplexität aufweisen. Um die Spiralversetzungen deutlicher darzustellen, ist hier der Betrag des Gradienten der Topographie gezeigt. Die Ausbildung spiraler Strukturen ist klar zu erkennen. Insgesamt wurden die drei dargestellten Variationen mit einem, zwei und vier Spiralarmen beobachtet. Die Vergrößerungen in Abb. 4.12 b) und c) gehören jeweils zu den Pyramidenstümpfen in Abb. 4.11 a) und b) der α - und β -Phase. Insgesamt sind die Plateaus der Perylen-Pyramidentümpfe äußerst flach. Die radialen topographischen Querschnittsprofile in Abb. 4.12 d) weisen monomolekulare Stufen von jeweils ca. 1 nm für beide Polymorphismen auf. Diese Stufenhöhe passt zu den (100)-Netzebenenabständen von $d_{(100)} = 10,05 \text{ \AA}$ und $d_{(100)} = 9,69 \text{ \AA}$ der α - und β -Phasen.

Die Ausbildung von Spiralversetzungen wurde bereits sowohl für Perylen- als auch für Pentacen-Dünnschichten beobachtet [105,151,152] und damit erklärt, dass im Fall eines Lage-für-Lage-Wachstum mit energetischer Barriere für die Nukleation molekularer Inseln, ein Spiralwachstum einsetzt, um diese Limitation zu überwinden und so ein schnelleres Wachstum zu ermöglichen [151]. Für Perylen-Schichten, die mittels OMBD bei vergleichsweise hohen Raten (typischerweise eine $\text{\AA}/\text{s}$) auf inerten Al_2O_3 -Substraten präpariert wurden, konnte eine Zunahme der Dichte der Spiralversetzungen mit zunehmender Rate beobachtet werden [152]. Interpretiert wurde das Auftreten solcher Defekte so, dass Verspannungen innerhalb eines polykristallinen Films durch Spiralwachstum überwunden werden. Um einen Zusammenhang zwischen Wachstumsgeschwindigkeit und der Formation von Spiralversetzungen zu demonstrieren, wurden nun bei der Umsublimation des Perylens zwei verschiedene Heizrampen miteinander verglichen. Zunächst wurde das gemörserte Perylen-Pulver in weniger als 2 Minuten von 300K auf 400K geheizt. In einem zweiten Versuch wurde das System innerhalb einer Stunde von 300K auf 390K geheizt. Die AFM-Analysen der polykristallinen geschlossenen Schichten, die nach dieser einmaligen Umsublimation entstanden sind, sind in Abb. 4.13 dargestellt.

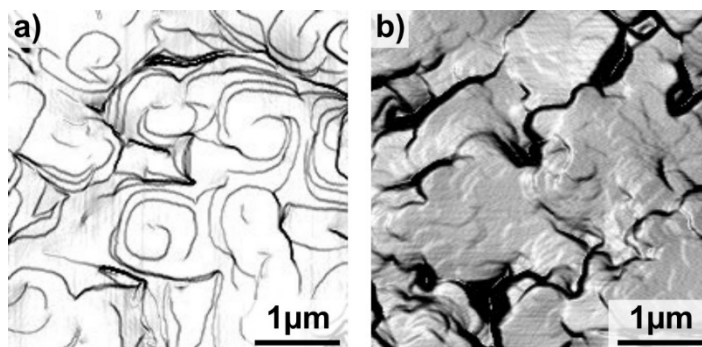


Abbildung 4.13: Vergleich von AFM-Aufnahmen polykristalliner Perylen-Schichten, die (a) durch schnelle und (b) langsame Umsublimation präpariert wurden (Heizrampen s. Text), wobei nur im ersten Fall ein Spiralwachstum beobachtet werden kann.

Durch Einstellen möglichst unterschiedlicher Heizrampen sollten so die effektiven Wachstumsraten während der Umsublimation beeinflusst werden. Im Fall großer Depositionsraten (s. Abb. 4.13 a) beobachten wir die Ausbildung von unzähligen Spiralversetzungen, während bei kleinen Sublimations- und damit Kristallisationsraten kein Spiralwachstum beobachtet werden kann (s. Abb. 4.13 b). Damit kann die Bildung von Spiralversetzungen und damit einhergehend auch ein pyramidales Wachstum von Perylen-Einkristallen als kinetisch gesteuertes Wachstum rationalisiert werden. Das gelegentliche Auftreten solcher Einkristalle, kann durch eine lokal erhöhte Wachstumsrate plausibel gemacht werden.

Eine Spiralversetzung stellt gewissermaßen einen *bulk*-Defekt dar, d.h. die kristalline Struktur sollte größtenteils modifiziert sein. Dies ist im Hinblick auf polarisationsaufgelöste Absorptionsmessungen relevant. Bei einem solchen Defekt kann die azimuthale Orientierung der Einheitszelle in der (100)-Ebene nicht festgelegt werden, sodass Struktur-Wechselwirkungs-Korrelationen ausgeschlossen sind. Würde man an einem pyramidalen Kristall polarisationsaufgelöste UV/vis-Absorptionsmessungen durchführen, sollte das Ergebnis identisch mit einer Messung ohne Polarisationsinformation sein.

Um auch eventuelle Defekte der plättchenförmigen Perylen-Einkristalle zu erkennen, wurden auch hier AFM-Messungen durchgeführt, die in Abb. 4.14 für beide Phasen zusammengefasst sind.

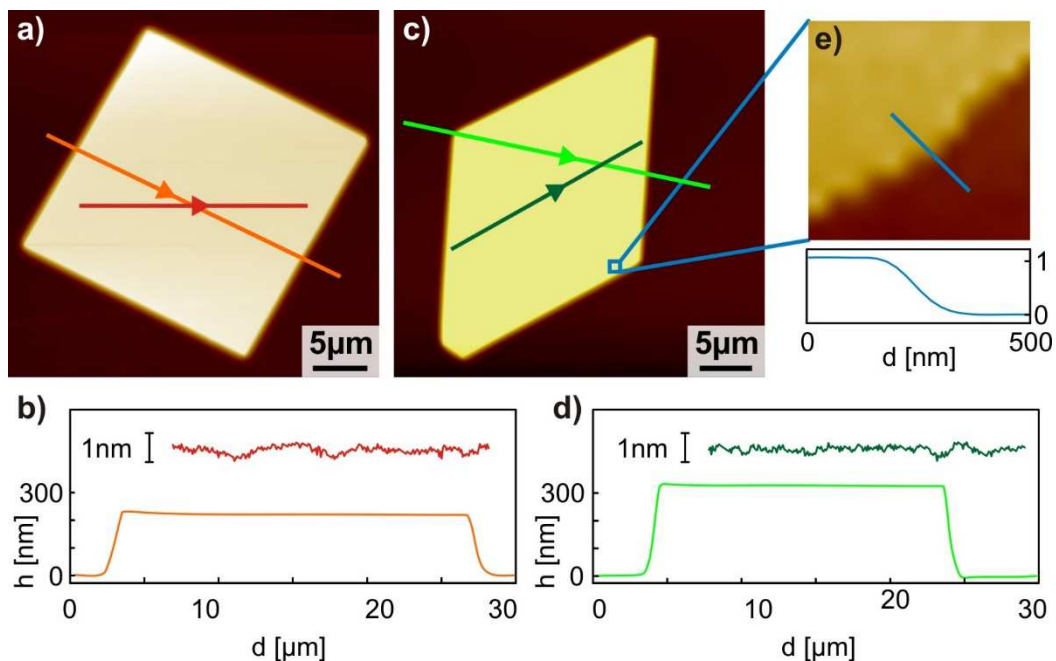


Abbildung 4.14: Zusammenfassung der AFM-Daten von einkristallinen Perylen-Plättchen der (a) α - und (b) β -Phase, deren Höhen jeweils 200nm bzw. 325nm betragen. Die topographischen Profile in (c) zeigen des Weiteren, dass in beiden Fällen molekular glatte Oberflächen vorliegen. (d) Nur eine monomolekulare Stufe konnte auf dem Kristall in (b) beobachtet werden.

Für beide Phasen beträgt die Dicke der plättchenförmigen Einkristalle einige 100nm (s. Abb. 4.14 c)). Darüber hinaus zeichnen sich solche Kristalle durch eine bemerkenswert glatte Oberfläche aus, die auf mehreren Dutzend μm molekular glatt ist. Nur eine einzige monomolekulare Stufe wurde an einer Kante des in Abb. 4.14 b) dargestellten Kristalls gefunden. Diese ist in Abb. 4.14 d) dargestellt und weist eine Stufenhöhe von 1nm auf. Diese Kristalle sind aufgrund ihrer außerordentlichen Qualität, ihrer ausreichenden lateralen Ausdehnung und der Tatsache, dass separierte Einkristalle vorliegen, hervorragend für spektroskopische Untersuchungen geeignet.

Letztlich stellt der Ansatz der Umsublimation keine zuverlässige Methode dar, die es dem Experimentator ermöglicht die β -Phase gezielt herzustellen. In Kapitel 4.3 wird eine weitere Methode gezeigt, die es ermöglicht ultradünne, weit ausgedehnte und defektfreie Plättchen der α - und der β -Phase reproduzierbar zu präparieren, die für optische Messungen hervorragend geeignet sind.

4.3 Polymorph-Selektivität durch flüssigkeitsvermittelte OMBD

Frühere Studien haben bereits die erfolgreiche Präparation mesoskopischer, molekularer Einkristalle mittels flüssigkeitsvermittelter OMBD demonstriert [105,153,154]. Dabei wird wie bei der OMBD vorgegangen, nur das nun statt eines festen Substrates, ein flüssiges benutzt wird. Die Flüssigkeit muss dabei natürlich UHV-Bedingungen standhalten. Hierfür kommen viele Öle und ionische Flüssigkeiten mit niedrigem Dampfdruck in Frage. Letztlich bestimmt auch die Löslichkeit der zu kristallisierenden Substanz, welche Flüssigkeit verwendet wird. Für schwerlösliche Acene sind z.B. inoische Flüssigkeiten gut geeignet, während Perylene sich bereits in Silikonöl löst. Das „Lösemittel“ wird typischerweise mittels *Spin-Coating* (Abb. 4.15 a) auf dem Trägersubstrat aufgebracht, wenn die Oberflächenspannung der jeweiligen Flüssigkeit es erlaubt, was bei Ölen kein Problem darstellt, da die Oberflächenspannung sehr gering ist. Die Deposition von Perylen in einen dünnen, flüssigen Film aus Silikonöl auf einem Trägersubstrat wurde bereits dokumentiert [155]. Je nach Konzentration der Perylen-Moleküle im Silikonölfilm wurden dabei verschiedene Kristallformen beobachtet. Bei geringen Konzentrationen wurde die Bildung von Plättchen der α -Phase beobachtet, während bei höheren Konzentrationen zunächst ein Nadelwachstum und schließlich die Bildung von skeletalen, dendritischen Strukturen einsetzte. Die Autoren schreiben dieses Verhalten einer diffusionslimitierten Aggregation zu, die sich je nach Sättigung des Öl-Films in bevorzugten kristallographischen Wachstumsrichtungen widerspiegelt. Darüber hinaus, konnte nach Unterbrechung des Wachstums eines Plättchens der α -Phase und erneuter Deposition von Perylene die Ausbildung eines charakteristischen, faltigen Saums beobachtet werden, der sich im Anschluss an die erneute Deposition mit der Zeit wieder auflöste [156]. Diese Beobachtung ist für die polymorph-selektive Zucht von Perylen-Einkristallen von entscheidender Bedeutung: Der charakteristische Saum, der bei sequenzieller Deposition auftritt, verändert die typischen Erscheinungsformen der Einkristalle und bleibt in vielen Fällen erhalten. Diese Art des Defekts ist natürlich unerwünscht. Es ist daher ratsam bei der OMBD zunächst eine möglichst konstante Rate einzustellen und die Perylen-Deposition nicht zu unterbrechen, um etwa den Verdampfer zur Ratenmessung auf den Schwingquarz zu fokussieren. Die Autoren behaupten weiterhin, dass eine Nukleation von Perylen an der Öl-Vakuum Grenzfläche stattfindet. Wie auch immer, bei vielen Proben konnte nach Entnahme aus der Vakuum-Kammer und einem gezielten Kratzen des Silikonölfilms mit einer Nadel, eine spontane Nukleation kleiner Perylen-Kristalle beobachtet werden (s. Abb. 4.15 b). Dies reflektiert einen übersättigten Zustand des Silikonöls und spiegelt die Tatsache wider, dass der Silikonölfilm als Lösemittel fungiert, wobei nach Deposition einer kritischen Menge Perylens eine homogene Nukleation einsetzt. Dass Perylen sich in Silikonöl lösen lässt beweist das Absorptionsspektrum von Perylen in Silikonöl, welches mit einem kommerziellen UV/vis-Spektrometer aufgenommen wurde. Dazu wurde das Perylen gemörsert und in heißem Silikonöl (100°C) gelöst. Nachdem, die Lösung gefiltert wurde zeigt sich das in Abb. 4.15 c) präsentierte Lösemittelspektrum. Es ist in Übereinstimmung mit Spektren aus der Literatur, bei denen „konventionelle“ Lösemittel benutzt wurden und zeigt die für Perylen charakteristische Signatur [112].

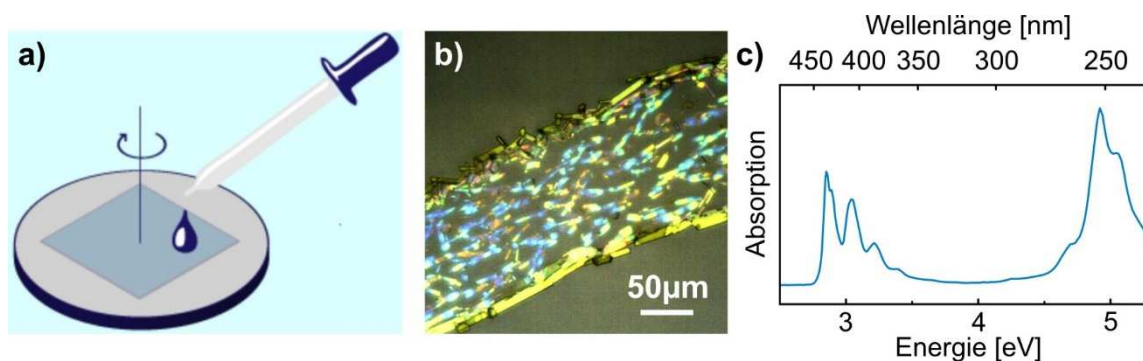


Abbildung 4.15: (a) Spin-Coating des Silikonöls auf SiO_2 -Wafers (alternativ: Glas, MgO). (b) Instantan nukleierte Perylen-Kristalle nach Ankratzen eines Silikonölfilms unmittelbar nach der Perylen-Deposition, die einen übersättigten Zustand des Silikonöls andeuten. (c) Absorptionsspektrum von Perylen in Silikonöl.

Um möglichst reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, wurde großer Wert darauf gelegt, dass alle Silikonölfilme der Studie möglichst gleiche Schichtdicken haben. Dies kann in ausreichendem Maße dadurch sichergestellt werden, dass stets dieselbe Menge des Öls auf einen Wafer pipettiert wird und bei konstanter Frequenz eine Minute lang geschleudert wird. In früheren Arbeiten wurde gezeigt, dass die Filmdicke eines flüssigen Substrates die Diffusionsfelder der Moleküle bestimmt [122]. Letztlich muss also im Experiment eine Schichtdicke gefunden werden, die ein Wachstum von Perylen-Plättchen begünstigt, da ab einer gewissen Dicke des Silikonölfilms das Wachstum dreidimensionaler Perylen-Kristalle beobachtet werden kann. Beim *Spin-Coating* sind vor allem die Rotationsfrequenz und die Dauer der Rotation entscheidend für die Filmdicke. Als nützliche Parameter für die Zucht von einkristallinen Plättchen wurde eine Frequenz von $f = 50\text{ Hz}$ und eine Dauer von 1min gewählt. Die Abnahme der Filmdicke kann während des *Spin-Coatings* mit dem bloßen Auge beobachtet werden und zeigt sich in Form von verschiedensten Farben, die durch Interferenz des Umgebungslichts an der dünnen Silikonölschicht entstehen.

Aufgrund der Beobachtungen in [156], wird bei der OMBD in einen Silikonölfilm vorwiegend eine kleine Aufdampfrate benutzt, um die Bildung von einkristallinen Plättchen zu begünstigen. Mit Hilfe eines Schwingquarzes wird der molekulare Fluss so gewählt, dass nominell eine Schicht mit einigen $\text{\AA}/\text{min}$ entsteht. Die hier verwendeten Raten liegen also etwas mehr als eine Größenordnung unter dem Fluss-Regime in [156], wo bereits ein Plättchenwachstum stattfand. Da die Viskosität des Silikonölfilms und die Diffusion der darin gelösten Perylen-Moleküle von der Temperatur abhängen, wird auch die Substrattemperatur variiert, in der Hoffnung Bedingungen für eine polymorph-selektive Zucht zu finden.

Durch eine systematische Optimierung der Präparationsbedingungen konnten so wohldefinierte Kristalle der α - und β -Phase gezüchtet werden. Diese sind in optischen Mikroskopaufnahmen in Abb. 4.16 gezeigt.

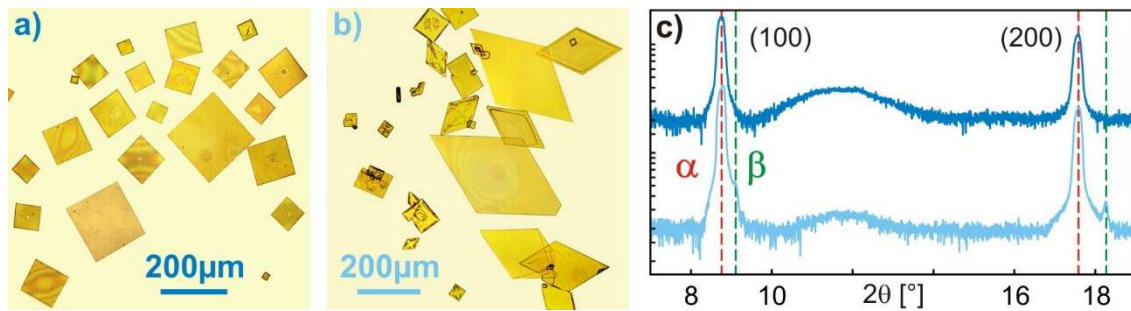


Abbildung 4.16: Optische Mikroskopaufnahmen von (a) selektiv gewachsenen Einkristallen der α -Phase (Präparationsbedingungen: 35nm, 310K, 4Å/min) und (b) einer Mischung aus α - und β -Einkristallen (Präparationsbedingungen: 235nm, 290K, 2Å/min). (c) XRD out-of-plane Diffraktogramme, die je nach Präparationsbedingungen die Ab- oder Anwesenheit der β -Phase bestätigen. Die Modulation des Untergrundes könnte man vorsichtig einer mikroskopischen Nahordnung des Silikonöls zuordnen.

Bei 310K und einer relativ kleinen Rate von 4Å/min wird ein ausschließliches Wachstum der α -Phase beobachtet. Abb. 4.16 a) zeigt plättchenförmige Einkristalle nach der Deposition von nominell 35nm, die eine laterale Ausdehnung von mehr als 200μm erreichen. Eine leichte Erhöhung der Aufdampfrate und der Schichtdicke führt nicht notwendigerweise zur Bildung größerer Kristalle, sondern viel mehr dazu, dass die Nukleationsdichte erhöht wird (s. Abb. 4.17). Die Bildung einer Vielzahl zusätzlicher kleiner Kristallite ist nicht wünschenswert, da diese den Zugang zu isolierten ausgedehnten Plättchen für optische Messungen erschweren, indem sie auf „nützlichen“ Einkristallen nukleieren oder zueinander „fließen“. Eine zu hohe Kristalldichte führt auch dazu, dass übermäßig Kristallansammlungen und Überlagerungen entstehen, die das ausschließliche Beleuchten eines Einkristalls erschweren.

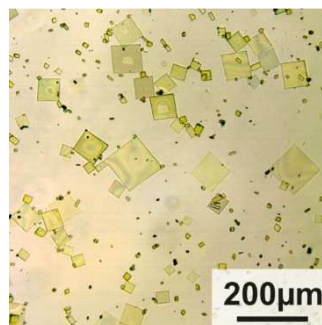


Abbildung 4.17: Optische Mikroskopaufnahme, die eine konkurrierende Nukleation von kleinen Kristalliten zur Reifung von bereits existierenden ausgedehnten Einkristallplättchen zeigt (Präparationsbedingungen: 80nm, 310K, 8Å/min).

Durch eine Reduzierung der Substrattemperatur auf 290-295K und der Rate auf 1-2Å/min, wobei die Depositionszeiten bis zu 20h betragen können, taucht ein sichtbarer Anteil der β -Phase auf, wie in Abb. 4.16 b) dargestellt ist, während die Kristalle in α -Phase nicht die Perfektion aus Abb. 4.16. a) erreichen. Die in Abb. 4.16 c) präsentierten XRD-Daten belegen die Ab- und Anwesenheit der β -Phase. Beachte, dass im letzten Fall die relativen Intensitäten der (100)-Reflexe nicht die tatsächlichen Anteile der jeweiligen Phasen darstellen. Hier kommt nämlich die Komplikation hinzu, dass Einkristalle des β -Polymorphs bevorzugt an kleineren Kristalliten nukleieren, was eine Verkipfung der (100)-Basisebene gegenüber der Substrat-

oberfläche zur Folge hat. In Abb. 4.18 a) ist ein solcher Kristall dargestellt, dessen Kanten verschieden scharf erscheinen, da aufgrund der Neigung nur eine Kante fokussiert werden kann. So erscheint das β -Signal im Diffraktogramm nur sehr schwach.

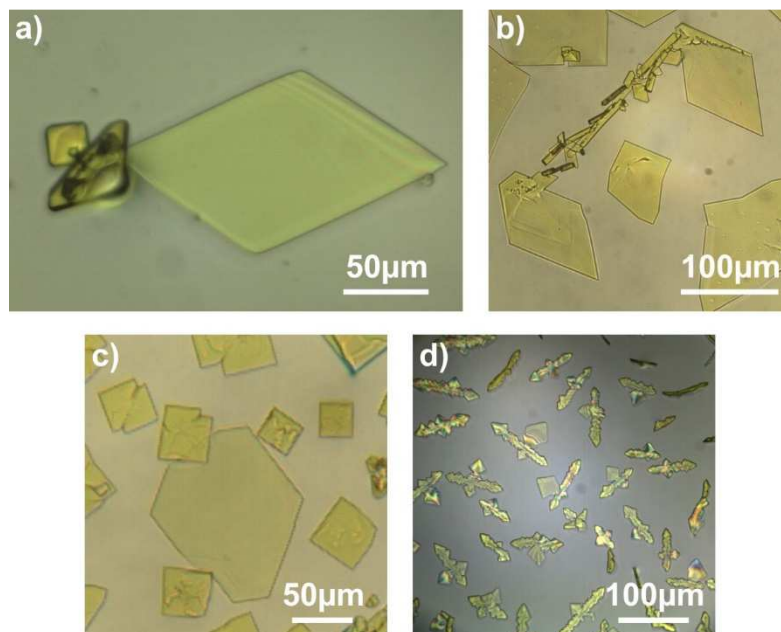


Abbildung 4.18: (a) Optische Aufnahme eines leicht gekippten β -Kristalls, der an kleineren α -Kristalliten bei 325K und 50Å/min nukleiert ist. (b) Verzwilligte β -Kristalle mit einem α -Kristall, dessen Form gestört ist. (Präparationsbedingungen: 900nm, 325K, 60Å/min). (c) Hexagonaler β -Kristall, präpariert unter den Bedingungen von (b). (d) Skeletale Perylen-Strukturen bei einer sehr hohen Rate von 800Å/min und 325K präpariert wurden, wobei 80nm aufgedampft wurden.

Eine intensive Suche nach Präparationsbedingungen, unter denen ausschließlich der β -Polymorphismus beobachtet werden kann, blieb leider erfolglos. Andererseits zeigte sich ein weiteres Regime (Substrattemperatur 325K, Rate 30-60Å/min), in dem ein gehäuftes Wachstum von Einkristallen der β -Phase stattfindet. Dies zeigt, wie komplex das Zusammenspiel zwischen Nukleation und Diffusion in diesem Fall ist. Darüber hinaus könnte die Bildung eines Polymorphismus von der Viskosität des Silikonöls beeinflusst sein, die wiederum eine starke Abhängigkeit von der Substrattemperatur aufweist. Die kinematische Viskosität η des hier verwendeten Silikonöls beträgt 350cSt bei 25°C. Sie kann je nach Bedarf gewählt werden, indem die Länge n der PDMS-Ketten variiert wird. Die Viskosität nimmt dabei mit der molekularen Masse zu. Die Temperaturabhängigkeit der kinematischen Viskosität von Silikonölen kann durch einen η -T-Koeffizienten κ charakterisiert werden. Er ist definiert durch:

$$\kappa = 1 - \frac{\eta(99^\circ\text{C})}{\eta(38^\circ\text{C})} \quad (8), [157]$$

Dieser ist für Silikonöle mit $\eta > 100\text{cSt}$ praktisch identisch. Für solche Silikonöle ist die Temperaturabhängigkeit von η in Abb. 4.19 dargestellt.

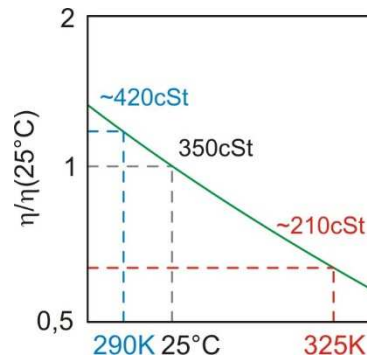


Abbildung 4.19: Temperaturabhängigkeit der kinematischen Viskosität von Silikonölen mit $h > 100\text{cSt}$ bei 25°C . $\eta(T)$ ist dabei auf $\eta(25^\circ)$ normiert. Darstellung nach [157].

Das Wachstum von Perylen-Einkristallen in dünnen Filmen aus Silikonöl wurde innerhalb eines Temperaturregimes von 290-325K untersucht. Obwohl diese Temperaturunterschiede relativ gering sind, so ist die η stark von T abhängig (siehe abgeschätzten Werte in Abb. 4.19). Das Silikonöl könnte damit je nach Viskosität einen Einfluss auf die Polymorph-Selektivität nehmen.

Das Diffraktogramm aus Abb. 4.16 c) wurde an einer Probe aufgenommen, die bei 325K, einer nominellen Schichtdicke von 900nm und einer Rate von $60\text{\AA}/\text{min}$ präpariert wurde. Eine entsprechende optische Aufnahme ist in Abb. 4.18 a, b) dargestellt. Erneut sind hier die β -Kristalle mit kleineren Kristalliten verzwillingt, während Kristalle der α -Phase auch in ihrer Form modifiziert erscheinen. Ferner findet man in diesem Regime β -Kristalle die eine hexagonale Erscheinungsform besitzen (s. Abb. 4.18 c). Solche wurden bisher vor allem bei der polymorph-selektiven Zucht aus Lösung auf Selbst-Assemblierenden Monolagen beobachtet [121]. Die hexagonale Form ist in dieser Arbeit im Gegensatz zu Abb. 4.18 c) in einigen Fällen nur angedeutet. Hier ist etwa senkrecht zur b-Achse statt des charakteristischen spitzen Winkels eine zusätzliche Facette zu erkennen, die wenn sie analog auf der gegenüberliegenden Seite auftreten würde, insgesamt eine hexagonale Form liefern würde.

Wird die Depositionsrate weiter erhöht, findet das Wachstum von verzweigten, nadelförmigen Kristallen der α -Phase statt, was bereits in [155] beobachtet wurde. Da in dieser Arbeit eine Substrattemperatur von 325K (statt Raumtemperatur) gewählt wurde, sind hier die skeletalen Charakteristika etwas weniger ausgeprägt (Abb. 4.18. d). Die Tatsache, dass es sich hierbei um Kristalle der α -Phase handelt, ist an dieser Stelle noch nicht ersichtlich. Erst im nächsten Abschnitt, indem die Fluoreszenz der verschiedenen Perylen-Kristalle diskutiert wird, kann eine zuverlässige Zuordnung getroffen werden. Die CLSFM ist dabei ein äußerst nützliches Werkzeug zur schnellen und sensitiven Identifikation des Polymorphismus anhand des emittierten Lichts nach Laseranregung.

Während die Methode der flüssigkeitsvermittelten OMBD die qualitativ hochwertigsten Kristalle für die Spektroskopie liefert, hat sie auch Nachteile: Zum einen sind die Kristalle nicht isolierbar, da sie extrem zerbrechlich sind. Dies ist klar wenn man bedenkt, dass einer lateralen Ausdehnung von mehreren $100\mu\text{m}$ eine Dicke von einigen 100nm gegenübersteht, allerdings war ja gerade dies das Ziel. Die Tatsache, dass in Silikonöl gewachsene, plättchenförmige Kristalle diese Dicke aufweisen und darüber hinaus molekular glatt sind, ist zunächst nicht unmittelbar mittels AFM überprüfbar, da sie umgeben von Öl und in diesem nicht fixiert sind. Es

hat sich allerdings gezeigt, dass auf einer Zeitskala von einigen Monaten eine Entnetzung des Silikonölfilms stattfindet, die in Einzelfällen eine Charakterisierung der Kristalle mittels AFM erlaubt. Abb. 4.20 zeigt AFM-Daten eines α -Kristalls zehn Monate nach der Präparation.

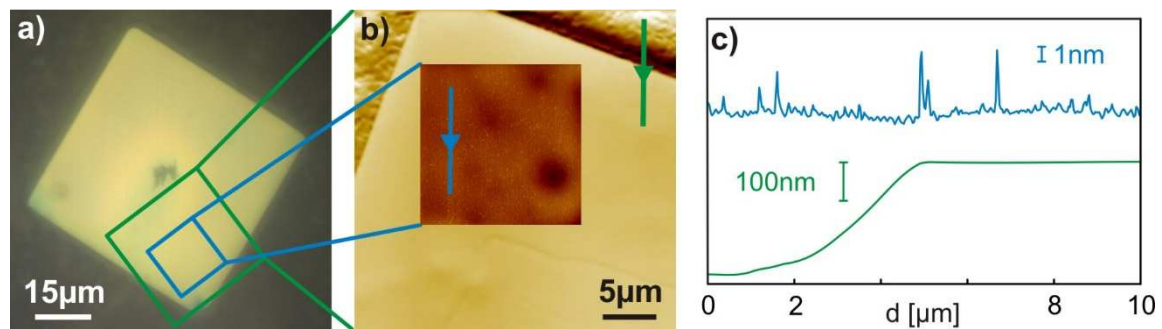


Abbildung 4.20: (a) Optische Mikroskopaufnahme eines α -Kristalls 10 Monate nach der Präparation. Das langsame Entnetzen des Ölfilms erlaubt AFM-Messungen (b), die eine (c) Dickenbestimmung erlauben und nachweisen, dass auch Plättchen, die in Silikonöl gezüchtet wurden, molekular glatt sind.

Zum einen ist festzuhalten, dass Perylen-Einkristalle über eine gewisse Langzeitstabilität aufweisen, was für Anwendung in der Elektronik entscheidend ist. Zum anderen zeigen die AFM-Daten in, dass auch einkristalline Plättchen, die in Silikonöl gezüchtet wurden, nur wenige 100nm dick sind und ebenfalls an der Oberfläche molekular glatt sind (s. Höhenprofil Abb. 4.20 c). Die *Spikes* im Höhenprofil der Oberfläche (blau) könnten z.B. ausgehärtete Rückstände des Silikonöls darstellen. Man beachte dabei, dass diese Rückstände tatsächlich sehr flach sind. Dies wird klar wenn man die vertikale und die laterale Skala in Abb 4.20 c) miteinander vergleicht.

Das Entnetzen des Silikonöls erlaubt neben morphologischen Untersuchungen auch eine Charakterisierung der Kristalle mittels CSLFM. Die optischen Eigenschaften sollen im folgenden Abschnitt vorgestellt werden.

4.4 Photolumineszenz von Perylen-Einkristallen

Um die bisher präparierten Kristalle spektroskopisch zu charakterisieren, wurde die CLSF-Mikroskopie angewandt. Dabei wurden Einkristalle, die durch flüssigkeitsvermittelte OMBD, und durch Umsublimation präparierte wurden, untersucht. Die Photolumineszenz wurde mit einer Laserdiode bei 405nm angeregt. Abb. 4.21 zeigt zunächst eine Aufnahme von ausgedehnten, plättchenförmigen α - und β -Einkristallen, die in Silikonöl gewachsen wurden.

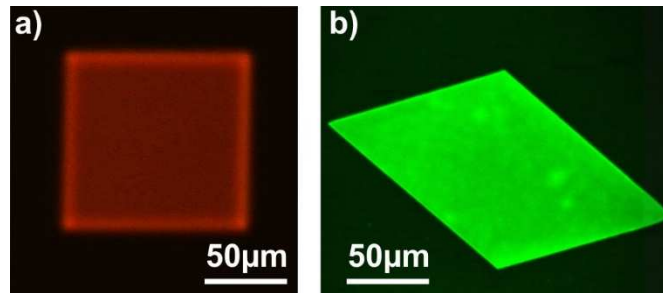


Abbildung 4.21: Konfokale Laser Scanning Mikroskopaufnahmen von Einkristallen der (a) α - und (b) β -Phase, die eine charakteristische Fluoreszenz roten bzw. grünen Lichts zeigen.

Während die α -Phase rot erscheint, emittiert die β -Phase grünes Licht. Unabhängig von der Erscheinungform der Kristalle, erlaubt also die CLSFM eine äußerst zuverlässige Identifikation des Polymorphs anhand der jeweiligen Farbeindrücke.

Bei einer Anwesenheit von Silikonöl muss berücksichtigt werden, dass dieses neben einer Fluoreszenz der Kristalle, ebenfalls Licht emittiert, sodass eine Überlagerung stattfindet. Der Ursprung der Emission kann dabei nicht eindeutig bestimmt werden, da eventuell gelöste Perylen-Moleküle ebenfalls zur Intensität beitragen. Das Entnetzen des Silikonölfilms erlaubt schließlich doch eine Charakterisierung der Kristalle mittels CLSFM. Abb. 4.22 a) zeigt eine CLSF-Mikroskopaufnahme der Probe aus Abb. 4.18 d) und liefert einem Nachweis dessen, dass skeletal gewachsene Kristalle ausschließlich in der α -Phase auftreten. In Abb. 4.22 b) ist dabei eine Stelle der Probe gezeigt, die zurückgebliebene Silikonöl-Tröpfchen mit grüner Fluoreszenz zeigt.

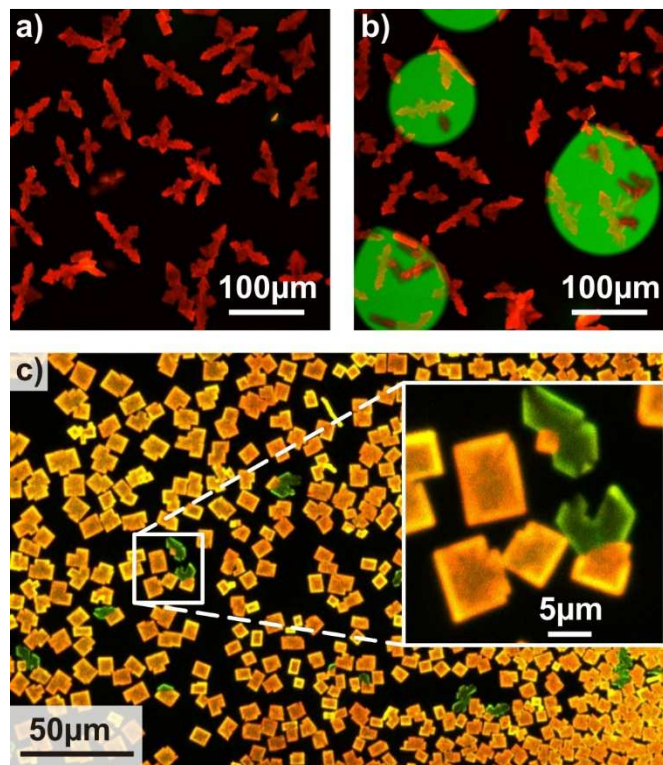


Abbildung 4.22: CLSFM: (a) Skeletale α -Kristalle aus Silikonöl, die bei sehr hohen Raten hergestellt wurden. (b) Verbliebene Tropfen des entnetzten Silikonöl-Films, die grünes Licht emittieren. (c) Majorität von α - gegenüber β -Kristallen bei Umsublimation zwischen zwei SiO_2 -Wafern.

Die Nützlichkeit der CLSF-Mikroskopie ist in Abb. 4.22 c) anhand einer Probe aus Umsublimation nochmals besonders eindrucksvoll dargestellt. Neben einer Vielzahl an α -Kristallen, können gelegentlich Kristalle der β -Phase beobachtet werden. Dabei fällt auf, dass die β -Phase sehr selten auftritt und zudem sehr häufig an α -Kristallen nukleiert. Wie in Kap. 4.2 bereits angesprochen, können diese Befunde mit dem Wachstum einer Dünnschichtphase erklärt werden, die als Keimlage für die α -Phase dient.

In vielen Fällen ist an den Kanten der Einkristalle eine erhöhte Intensität der Fluoreszenz zu beobachten (s. Abb. 4.21 a). In Anbetracht der Orientierung des $S_0 \rightarrow S_1$ Übergangsdipolmoments von Perylen (s. Abb. 4.25, *Inset*) und der damit einhergehenden favorisierten Emission innerhalb der bc-Ebene, könnte hier unter Berücksichtigung der Totalreflexion an den (100)-Grenzflächen ein Wellenleiter-Effekt vorliegen. Eine erhöhte Intensität kann auch an den in Abb. 4.11 vorgestellten *kinks* an den Seitenflächen der Pyramidenstümpfe beobachtet werden, die keine niedrig-indizierten Netzebenen darstellen. Abb. 4.23 zeigt dies auf eindrucksvolle Art und Weise:

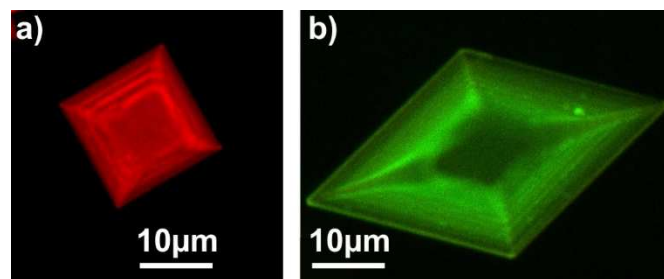


Abbildung 4.23: CLSF-Aufnahmen von pyramidalen Einkristallen der (a) α - und (b) β -Phase, die eine Emission an den *kinks* zeigen.

Eine Verbreiterung der Fluoreszenz-Signatur und zusätzliche *Peaks* können aber auch an den Kanten und Ecken und für leicht gekippte Einkristall-Plättchen beobachtet werden. Dies kann mit Hilfe räumlich aufgelöster Spektren am CLSF gemessen werden und ist in Abb. 4.24 zusammengefasst. Die durchgezogenen Linien repräsentieren dabei sogenannte *B-Splines* (Polynomzüge), die an die Daten *gefittet* wurden.

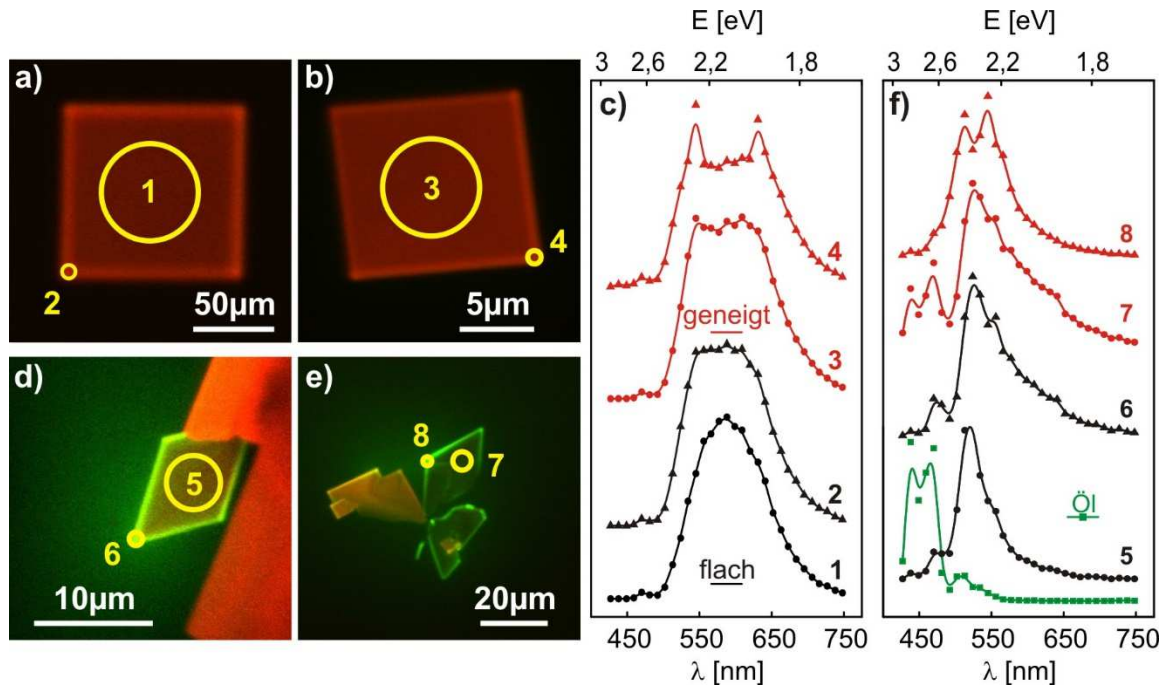


Abbildung 4.24: Lateral aufgelöste Spektren, die am CLSFM aufgezeichnet wurden. (a-c) α -Phase, (d-f) β -Phase. Insgesamt wird die PL bei Verkippung eines Einkristalls breiter und weist an den Rändern und Kanten zusätzliche Signaturen auf.

Detaillierte Messungen der Fluoreszenz wurden wie in Kap. 2.2.4 erwähnt im Rahmen einer Kooperation mit der AG Laserspektroskopie durchgeführt. Diese sollen nun mit den Daten, die am CLSFM aufgenommen wurden verglichen.

Um einen parasitären Einfluss des Silikonöls oder der *kinks* auszuschließen, wurden zur Fluoreszenz-Spektroskopie plättchenförmige Einkristalle aus Umsublimation benutzt. Nach sorgfältiger Kalibrierung der spektralen Antwort des Detektors auf eine thermische Quelle, einer Normierung hinsichtlich seiner generellen spektralen Sensitivität und einer Jacobi-Transformation [158] der Daten, erhalten wir die in Abb. 4.25 dargestellten Spektren der beiden Phasen, die entsprechend ihren Farberscheinungen im CLSFM gekennzeichnet sind.

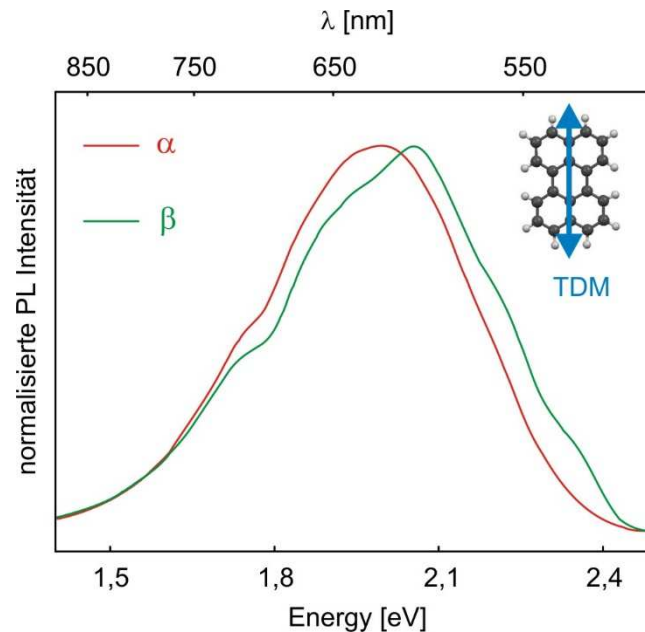


Abbildung 4.25: Fluoreszenz-Spektroskopie an plättchenförmigen Einkristallen der α - und β -Phasen aus Umsublimation. *Inset:* Orientierung des entsprechenden Übergangsdipolmomentes.

Auffällig ist, dass die spektrale Antwort der β -Phase nur eine geringfügige Verschiebung gegenüber der α -Phase aufweist, wobei in beiden Fällen die vibronischen Replika des Übergangs kaum in Erscheinung treten, sodass eine breite und relativ strukturlose Emission zu verzeichnen ist. Darüber hinaus ist die Fluoreszenz unpolarisiert und kann nicht trivialerweise aus dem Absorptionsspektrum hergeleitet werden [112]. Insgesamt stellt die Interpretation damit eine Herausforderung dar.

Die geringe Verschiebung ist vor allem im Hinblick auf die ausgeprägten unterschiedlichen Farberscheinungen der beiden Phasen in CLSF-Mikroskopaufnahmen ein unerwarteter Befund, liegt allerdings an der spektralen Sensitivität des Detektors, die das kommerzielle CLSF-Mikroskop nicht berücksichtigt. In Abb. 4.26 sind zum Vergleich die Spektren mit und ohne Berücksichtigung eines entsprechenden Korrekturfaktors (blau) gezeigt. Die nicht korrigierten Daten entsprechen dabei qualitativ bereits bekannten Fluoreszenzspektren [116], [120] und deuten darauf hin, dass auch hier eine Korrektur nicht erfolgte.

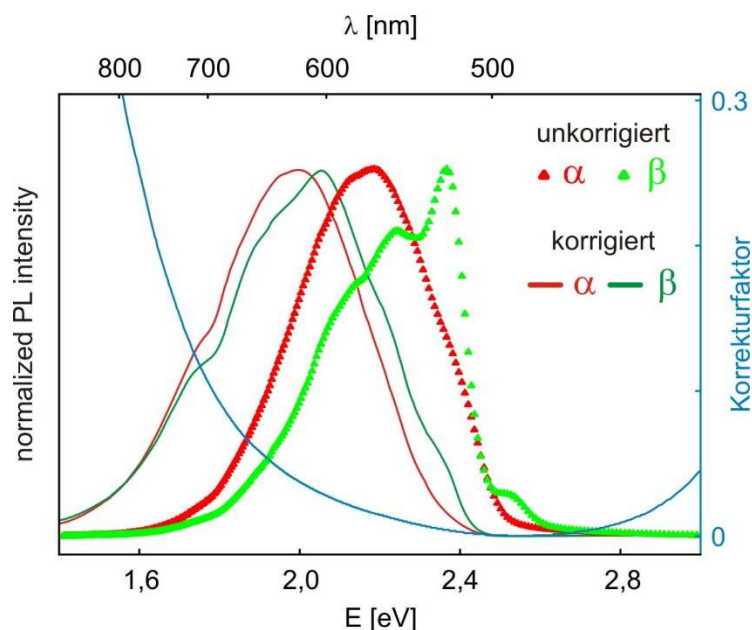


Abbildung 4.26: Vergleich von Fluoreszenzspektren beider Phasen mit und ohne Berücksichtigung der spektralen Sensitivität des Detektors.

Obwohl die Fluoreszenz-Spektroskopie an Einkristallen in Silikonöl erst nach einem Entnetzungsprozess des Öls durchgeführt werden kann, ist diese Wartezeit im Gegensatz zu Messungen in Absorption nicht notwendig. Hier kann ein Absorptionsspektrum durch eine Referenzstelle neben einem Kristall bereinigt werden. In Kooperation mit der AG Laserspektroskopie wurden auf diese Weise detaillierte Untersuchungen der UV/vis-Absorption von Perylen-Einkristallen durchgeführt. Diese Experimente werden zusätzlich im Rahmen einer Zusammenarbeit mit der AG *Quantum Theory of Materials* (Prof. Dr. Leeor Kronik) von der Fakultät für Chemie, Materialien und Grenzflächen des *Weizmann Institute of Science* (Rehovot, Israel) von der theoretischen Seite beleuchtet. Diese Studien sind momentan noch in Arbeit und sollen noch veröffentlicht werden.

Kapitel 5

Selektive Nukleation von Perylen-Dünnschichten und Einkristallen

Nachdem in Kapitel 4 die polymorph-selektive Zucht von Perylen-Kristallen vorgestellt wurde, geht es im folgenden Abschnitt darum, eine selektive Nukleation von polykristallinen Perylen-Filmen zu erreichen. Hierbei steht vor allem ein mikroskopisches Verständnis der zugrunde liegenden Prozesse im Fokus der Studie. Als Substrate werden Gold-Oberflächen benutzt, die mit aliphatischen Thiol-SAMs beschichtet werden. Im ersten Teilabschnitt werden die Nukleation und das Wachstum auf einem SAM untersucht, wobei die Kristallinität und damit die Rauigkeit der Gold-Oberfläche variiert werden. Zum Einsatz kommen hier polykristalline Au-Schichten auf SiO_2 aus Sputter-Deposition und epitaktisch gewachsenes Au(111) auf Mica. Danach wird die Funktionalisierung der SAMs variiert, während ausschließlich polykristallines Au, welches ein technisch relevante Substrat darstellt (z.B. für Elektroden), verwendet wird. Mikrostrukturen der kontrastreichsten SAMs hinsichtlich der Nukleation von Perylen werden auf dieser Oberfläche mittels μCP präpariert. Trotz einer selektiver Nukleation von Perylen nach OMBD, zeigen sich Limitationen des μCP . Des Weiteren wird beim μCP von Thiolen mit kleinem Dampfdruck der Transfer von Thiol-Inseln über die monomolekulare Monolage hinaus beobachtet. Dies wird ausgenutzt, indem gezielt viskose Inseln strukturiert auf einen abweisenden SAM gestempelt werden, die eine Nukleation und ein Wachstum beeinflussen. Als Abstraktion dieses Szenarios werden dann statt eines viskosen Thioms, Tropfen aus Silikonöl gestempelt. Da in diesem Fall eine Flüssigkeit benutzt wird, kann eine Rauigkeit der gestempelten Strukturen ausgeschlossen werden.

5.1 Einfluss der Substratrauigkeit auf die Nukleation

Zunächst wird die Rauigkeit des Substrats hinsichtlich eines Einflusses auf die Nukleation von Perylen untersucht, indem Au-Substrate unterschiedlicher Kristallinität benutzt werden. Dass die Rauigkeit die Nukleation von organischen Halbleitern beeinflusst, wurde anhand von Pentacen auf SAM-modifizierten Au-Substraten gezeigt, die trotz einer Variation der chemischen Terminierung bei Raumtemperatur den dominanten Einfluss darstellt [94].

Abgesehen von einer Variation der Kristallinität der Oberfläche, kann eine erhöhte Rauigkeit auch durch Stufenkanten [84,42], Keimlagen [85] und durch μ CP von organischen Materialien realisiert werden [91,97,98], liegt allerdings auch bereits in Form von Staubpartikeln und anderen Verunreinigungen vor [105]. Insgesamt liegt bei dieser heterogenen Form der Nukleation eine lokale Senkung der Keimbildungsarbeit in Folge einer erhöhten Wechselwirkung des Adsorbats mit dem Nukleationszentrum vor. Auf den in Kapitel 1.2 bereits beschriebenen Fall, in dem einige 100nm dicke und raue Strukturen aus einem langkettigen Ethoxysilan präpariert wurden, die bei hohen Temperaturen eine Nukleation prominenter organischer Halbleiter induzieren, wird in Kapitel 5.3 noch explizit eingegangen werden.

Abb. 5.1 zeigt die Morphologien von nominell 85nm dicken Perylen-Filmen, die bei 300K und einer Rate von $3\text{\AA}/\text{min}$ präpariert wurden. Dabei wurden die Au/SiO₂ – (Abb. 5.1 a) und Au(111)-Substrate (Abb. 5.1 b) zuvor beide jeweils mit einem OH-SAM durch Immersion beschichtet. Um Variationen der Depositionsbedingungen von Probe zu Probe vorzubeugen, wurden beide Substrate auf dem Probenhalter nebeneinander montiert und bei einer stabilisierten Substrattemperatur von 300K simultan mit Perylen bedampft. Da der molekulare Fluss auch lateral fluktuieren kann, wurden für mikroskopische Aufnahmen der Proben außerdem Stellen abgebildet, die möglichst nah beieinander liegen, d.h. unmittelbar an den benachbarten Kanten zweier zu vergleichender Substrate. Optische Mikroskopaufnahmen ultradünner Filme, wie in Abb. 5.1 a) gezeigt, liefern einen nur geringen Kontrast, deswegen wurde hier die CLSF-Mikroskopie angewandt. Aufgrund der intensiven Fluoreszenz können die Kristallite so sehr effizient detektiert werden. Für Au(111) wurde eine Kombination aus beiden mikroskopischen Techniken gewählt. Die morphologischen Erscheinungsformen wurden zusätzlich mittels AFM charakterisiert.

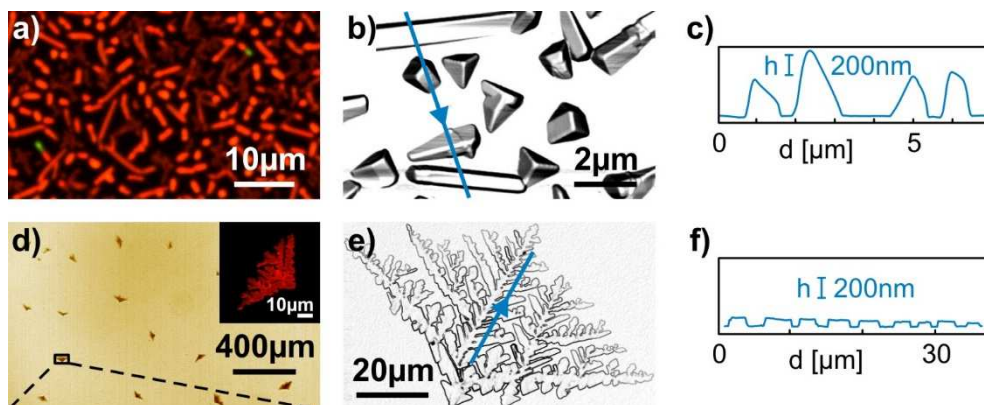


Abbildung 5.1: Vergleich der Nukleation von Perylen-Kristalliten, die durch OMBD bei 300K ($d_{\text{NOM}} = 85\text{nm}$, $3\text{\AA}/\text{min}$) auf einem OH-SAM auf (a,b) Au/SiO₂ und (d,e) Au(111) präpariert wurden. Dargestellt sind (a,d) CLSF- und optische Aufnahmen zusammen mit (b,e) den Ableitungen der AFM-Topographien und (c,f) entsprechenden topographischen Höhenprofilen.

Auf polykristallinem Gold besteht ein Perylen-Dünnsfilm aus kleinen unzusammenhängenden Inseln. Eine Analyse der morphologischen Struktur zeigt sowohl die Anwesenheit von tetrahedral und pyramidal geformten Inseln, die auch als ausgedehntere Nadeln vorliegen können. Ihre lateralen Dimensionen reichen bis zu $10\mu\text{m}$, während eine Höhe von 300-500nm vorliegt. Insgesamt liegt eine Situation vor, die sehr ähnlich zu dem Wachstum auf SiO₂ bei 270K (vgl. Kap. 4.2, Abb 4.5 a) ist. Im Gegensatz dazu bleibt das mit einem OH-SAM

beschichtete Au(111)-Substrat nach der Perylen-Deposition zum größten Teil unbedeckt von Kristalliten (Abb. 5.1 d). Nur einige wenige isolierte Kristalle, die z.T. um mehr als 300µm voneinander separiert sind, demonstrieren eine deutlich geringere Nukleationsrate auf dieser Oberfläche. Darüber hinaus zeichnen sie sich durch eine dendritische Morphologie aus und haben eine laterale Ausdehnung von über 60µm. Verglichen mit den Kristalliten auf dem polykristallinen Substrat, sind die skeletalen Strukturen deutlich kleiner und weisen eine recht glatte Oberfläche auf. Eine solche Morphologie deutet auch hier, auf ein diffusionslimitiertes Wachstum hin [143]. Im Gegensatz zu Dünnschichten, die bei 300K auf SiO₂ präpariert wurden (vgl. Kap. 4.2, Abb 4.5 c), ist der Effekt in diesem Fall deutlich stärker ausgeprägt.

Die Visualisierung der AFM-Daten in der Art und Weise, dass der Absolutbetrag der Ableitung der Topographien dargestellt wird, zeigt zudem die Präsenz von klar ausgeprägten Facetten und reflektiert so die kristalline Natur der Inseln. Die ausgeprägte rote Fluoreszenz in CLSM-Aufnahmen (Abb. 5.1 a, b *Inset*) deutet zunächst darauf hin, dass fast ausschließlich Kristallite der α - oder der Dünnschicht-Phase gebildet werden. Nur in äußerst seltenen Fällen kann auf einem SAM die Kristallisation des β -Polymorphs beobachtet werden (Abb 5.1 a). Zur eindeutigen Bestimmung der Phase wurden zusätzlich XRD Messungen in Bragg-Brentano Geometrie durchgeführt. Eine Schwierigkeit ergibt sich hier aus der Rauigkeit der polykristallinen Au-Substrate: Sie führt dazu, dass die Perylen-Kristallite eine gewisse Mosaizität aufweisen, d.h. dass die (100)-Netzebenen nun nicht mehr parallel zur Substratoberfläche orientiert, sondern ein wenig geneigt sind. Dies führt zu einer deutlichen Reduktion der Signale der Beugungsreflexe verglichen zu Perylen-Filmen auf SiO₂. Eine Messung mit Perylen-Schichten auf Au(111) hingegen ist unmöglich, da sehr wenig Material überhaupt nukleiert ist. Abgesehen davon, sind Mica-Substrate nicht besonders planar, sondern weisen eine gewisse mesoskopische Welligkeit auf, sodass insgesamt kein Signal zustande kommt. Abb. 5.2 zeigt nun das Diffraktogramm für eine nominell 50nm dicke Perylen-Schicht auf einem OH-SAM.

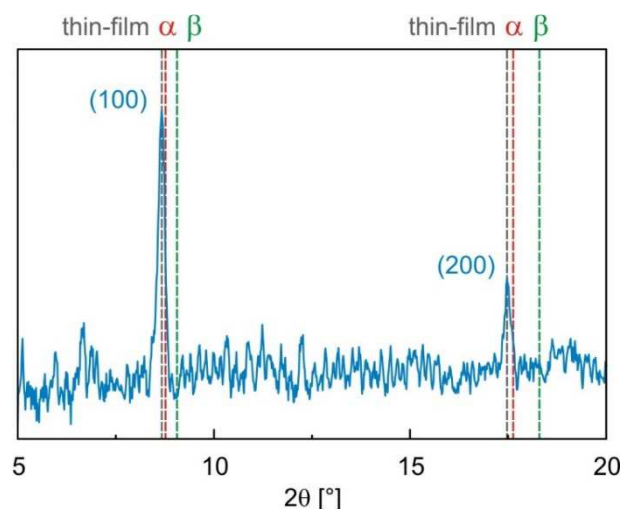


Abbildung 5.2: Diffraktogramm aus einer *out-of-plane* Messung an einer nominell 50nm dicken Perylen-Schicht, die bei 300K und 5Å/min auf einem OH-SAM auf polykristallinem Au/SiO₂ präpariert wurde. Die Kristallinität wird durch das Vorhandensein von Bragg-Reflexen bis in die zweite Ordnung bestätigt.

Obwohl ein relativ geringes Signal-zu-Rausch Verhältnis vorliegt, so erscheinen die (100)- und (200)-Reflexe durchaus scharf und bestätigen die Kristallinität der Perylen-Inseln. Insgesamt ist auch festzustellen, dass auf einem OH-SAM auf Au/SiO₂, wie auch auf unbeschichtetem SiO₂, die Dünnschichtphase des Perylens klar dominiert. An dieser Stelle wird auch klar, dass α - und Dünnschichtphase-Phase, die Fluoreszenz betreffend, ununterscheidbar sind und somit XRD-Messungen zu ihrer eindeutigen Identifikation notwendig sind.

Ein Vergleich zu unbeschichteten Au-Substraten zeigt ein sehr ähnliches Nukleationsverhalten (Abb. 5.3). Während eine Vielzahl kleiner Perylen-Inseln auf Au/SiO₂ wächst, findet auf Au(111) die Bildung von dendritischen und ausgedehnteren Kristallen statt. Die Tendenz zur Kristallisation von skeletalen Strukturen des Perylens auf Au(111) wurde bereits dokumentiert [105] und bleibt also erhalten, wenn vor der Deposition ein SAM aufgebracht wird.

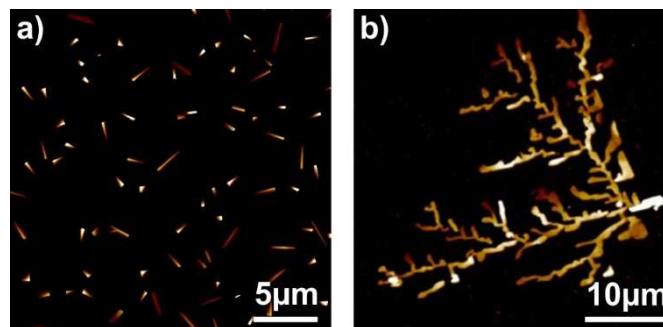


Abbildung 5.3: AFM-Topographien von Perylen-Dünnschichten auf (a) Au/SiO₂ und (b) Au(111), präpariert bei 300K. Die nominellen Schichtdicken und der molekulare Fluss sind in diesem Fall sehr ähnlich, aber nicht exakt identisch (max. 10nm bei max. 5Å/min). Morphologische Trends, abhängig von der Rauigkeit des Substrats, sind klar nichtsdestotrotz erkennbar.

Es sei angemerkt, dass die Au-Oberflächen in Abb. 5.3 nicht als vollständig frei von Adsorbaten angenommen werden können, da die Proben nach der Gold-Deposition etwa eine Stunde lang Kontakt mit der Atmosphäre hatten. Vor der Perylen-Deposition wurden zudem keine entsprechenden Behandlungsschritte (etwa Ionen-Sputtern) durchgeführt, die *in situ* eine reine Au-Oberfläche sicherstellen würden. Als Konsequenz kann die Aufnahme von Verunreinigungen auftreten, die das Wachstum und die Struktur organischer Halbleiter empfindlich beeinflussen können, was anhand von Pentacen-Filmen auf Au(111) beispielhaft demonstriert wurde [94].

In diesem Unterkapitel wurde gezeigt, dass die morphologische Beschaffenheit des Substrates einen dramatischen Einfluss auf die Nukleation von Perylen hat. Allerdings ergibt sich aus den Resultaten unmittelbar folgende Fragestellung: In Abb. 5.1 ist zu erkennen, dass die sich Abstände benachbarter Kristallite je nach Rauigkeit der Au-Substrate dramatisch unterscheiden. Dies könnte infolge einer Abhängigkeit der Diffusivität der Perylen-Moleküle von der Rauigkeit eintreten, sodass auf Au(111) höhere Diffusionslängen vorliegen würden. Eine andere Möglichkeit ist, dass der Haftkoeffizient für Perylen-Moleküle auf SAM-beschichteten Au(111)-Substraten reduziert ist und für eine OH-Terminierung fast verschwindet. Man kann sicherlich davon ausgehen, dass die Diffusionslängen auf einem glatteren Substrat höher sind, als auf einem rauen. Hier weist der OH-SAM eine geringere Defektdichte auf und bietet auf diese Weise weniger Nukleationszentren an. Ob eine reduzierte Haftwahrscheinlichkeit, oder höhere Diffusionslängen für die so unterschiedliche

Nukleation verantwortlich sind wird davon abhängen, welcher Effekt der dominanter ist. Leider ist eine direkte Messung von Diffusionslängen oder eine triviale Ableitung aus den Abständen der Kristallite nicht möglich. Dass Perylen über eine vergleichsweise hohe Mobilität aufweist wurde bereits verdeutlicht [105], indem ein Dünnschicht bei 200K präpariert und anschließend auf RT gebracht wurde. Dabei setzt eine Entnetzung ein, bei der ein komplexes Zusammenspiel zwischen Diffusion und Nukleation stattfindet. Eine defektvermittelte Nukleation an Verunreinigungen und die Bildung von Verarmungszonen (Halos) infolge eines Massentransports zum Nukleus, liefern einen Hinweis darauf, wie groß die Diffusionslängen sind. Als Maß hierfür kann der Durchmesser der Verarmungszonen genommen werden, der etwa 20µm erreicht. In Kapitel 5.2 wird die Fragestellung hinsichtlich des Haftens und der Diffusivität weiter verfolgt.

Offensichtlich scheinen Au(111)-Substrate ideale Oberflächen darzustellen, um die Nukleation von Perylen auf Organothiol-SAMs zu untersuchen, da die atomar glatten Domänen den Einfluss der Rauigkeit unterdrücken. Allerdings kann, wie in Kap. 3.3.2 gezeigt, eine gewisse lokale Variation der Kristallinität und Rauigkeit beobachtet werden, die im Wesentlichen von der Vorgehensweise beim *Flame-Annealing* abhängt und nicht unmittelbar beeinflusst werden kann. Auf mesoskopischen Längenskalen ($> 10\text{nm}^2$) können solche Variationen auch die Nukleation beeinflussen. Allerdings ist gerade dies für die vorliegende Arbeit, aber auch für technische Anwendungen relevant. Aus diesem Grund wurden für alle nachfolgend zusammengestellten Ergebnisse ausschließlich polykristalline Au/SiO₂-Substrate verwendet, die trotz ihrer Rauigkeit eine einheitliche Qualität liefern und somit eine verlässliche Untersuchung zum Einfluss der chemischen Terminierung eines SAMs auf die Nukleation bieten.

5.2 Einfluss der chemischen Terminierung eines SAMs

Im vorangegangenen Unterkapitel wurde ein hydrophil funktionalisiertes Thiol zur Beschichtung der Au-Substrate benutzt. Als Vergleich werden nun zwei Thiole, die bereits in Kapitel 3.2 vorgestellt wurden (CH₃- und CF₃-Thiole) eingeführt, die die gleiche Kettenlänge aber hydrophob terminierte Endgruppen haben. Wie in vorangegangenen Arbeiten bereits gezeigt worden ist, nehmen auf Au-Oberflächen alle drei Variationen eine vertikale Orientierung ein und bilden insgesamt wohl-definierte Monolagen [129,130,132,133,]. Auf polykristallinen Au/SiO₂-Substraten ist zwar eine lokale quasi-2D-kristalline Ordnung der SAMs auszuschließen, die vertikale Ordnung und damit die Präsenz der funktionellen Gruppen unmittelbar an der Oberfläche aber sollten gegeben sein. Eine effektive Oberflächenmodifikation wird durch Wasser-Kontaktwinkelmessungen bestätigt. Diese sind in Abb. 5.4 und zur übersichtlicheren Orientierung nochmals als *insets* in Abb. 5.5 dargestellt und zeigen eine gute Benetzbarkeit der OH-SAMs (Kontaktwinkel von 25°, s. Abb. 5.4 a) und, wie erwartet, ein abperlendes Verhalten der Wassertropfen auf den hydrophoben Thiolaten, wobei der CF₃-SAM mit einem Kontaktwinkel von 110° (Abb. 5.4 c) gegenüber dem CH₃-SAM (Abb. 5.4 b) ebenfalls erwartungsgemäß hydrophober ist. Als zusätzliche Sicherheit, wurde darüber hinaus ein Wasser-Kontaktwinkel auf unbeschichtetem Au/SiO₂ gemessen, der sich

mit 75° (Abb. 5.4 d) von allen Kontaktwinkeln auf SAMs unterscheidet und eine effektive Adsorption der Thiole bestätigt.

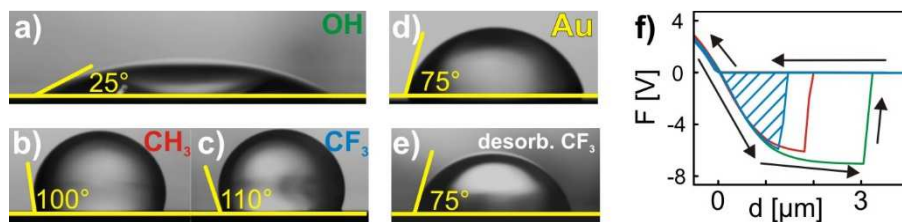


Abbildung 5.4: Wasser-Kontaktwinkel der unterschiedlichen SAMs: (a) OH-, (b) CH₃-, und (c) CF₃-SAM (vor und nach dem Heizen bei 350K im Hochvakuum und nach Deposition von Perylen durch OMBD und nachträglichem Entfernen durch Spülen). (d) Kontaktwinkel auf einer unbeschichteten Au/SiO₂-Oberfläche, der identisch ist zu (e) dem Kontaktwinkel nach Desorption eines CF₃-SAMs bei 460K. Bei allen Kontaktwinkelmessungen wurde ein Volumen der Tropfen von $4\mu\text{L}$ gewählt. (f) $F(z)$ -Kurven der jeweiligen SAMs (farbcodiert) zeigen eine Präsenz adsorbierten Wassers.

Die unterschiedlichen chemischen Terminierungen führen neben verschiedenen Benetzbarkeiten auch dazu, dass Wasser aus der Atmosphäre in unterschiedlichem Ausmaß adsorbiert wird. Die Anwesenheit eines Wasser-Films auf einem SAM kann durch AFM Kraft-Abstands Kurven an Luft nachgewiesen werden [159]. Beim Zurückziehen der Spitze treten messbare Unterschiede der Kapillarkräfte auf, die als Auslenkung des Cantilevers aufgezeichnet werden. In Abb. 5.4 f) sind die Kraft-Abstands Kurven für die drei SAMs dargestellt, wobei die Pfeile die Bewegungsrichtung der Spitze andeuten. Die von der Grundlinie (Annähern) und der $F(z)$ -Kurve eingeschlossene Fläche (in Abb. 5.4 f) beispielhaft für einen CF₃-SAM schraffiert) repräsentiert die Arbeit, die dafür notwendig ist die Spitze wieder von der Oberfläche zu ziehen und ist damit ein Maß für adhäsive Kräfte, die durch einen Wasser-Film vermittelt werden. Die Ergebnisse zeigen, dass auf allen SAMs Wasser vorhanden ist, obschon der Trend zur Adsorption von Wasser beim OH-SAM erwartungsgemäß am deutlichsten ausfällt.

Um einen möglichen Einfluss der Wasser-Filme auf die Nukleation von Perylen auszuschließen, wurden die Proben für drei Stunden bei 350K im Hochvakuum geheizt. Das ermöglicht die Desorption des Wassers und überschüssiger, physisorbierter Thiole auf den SAMs und Verunreinigungen aus der Lösung und der Luft. Insgesamt erhält man so sehr definierte Systeme. Dass die SAMs bei einer Temperatur von 350K stabil bleiben, haben frühere Arbeiten gezeigt, bei denen eine Desorption der Monolage erst bei 420-450K (je nach SAM) einsetzte, was mittels Temperaturprogrammierter Desorption (oder auch Thermodesorptions-Spektroskopie, TDS) gemessen wurde [160,161]. Auch die Kontaktwinkel bleiben nach dem Heizen im Vakuum erhalten. Im Gegensatz dazu erhält man wieder den Kontaktwinkel für reines Au, wenn man z.B. einen CF₃-SAM über seine Desorptionstemperatur hinaus heizt (Abb. 5.4 e). Aufgrund der guten Löslichkeit kann man nach der Deposition von Perylen mittels OMBD den Film mit Ethanol wieder abspülen, und erneut Wasser-Kontaktwinkel messen. Auch hier zeigt sich eine Stabilität der SAMs gegenüber der OMBD. Damit stellen die Kontaktwinkelmessungen ein sehr effizientes und zuverlässiges Instrument zur Kontrolle der Adsorption und Desorption von SAMs dar. Nichtsdestotrotz ist die Wechselwirkung makroskopischer Tropfen mit einem SAM nicht mit der Interaktion von einzelnen Molekülen, die aus der Gasphase darauf auftreffen, zu vergleichen.

Wie unterschiedlich die beiden Situationen sind zeigt die Deposition von Perylen: In Abb. 5.5 sind nominell 50nm dicke Filme gezeigt, die bei 300K und $8\text{\AA}/\text{min}$ auf den verschiedenen terminierten SAMs präpariert wurden. Im Gegensatz zu den Trends in der Benetzbarkeit mit Wasser, kann die Nukleation von Perylen auf OH- (Abb. 5.5 a-c) und CH_3 -terminierten SAMs (Abb. 5.5 d-f) beobachtet werden, während auf einem CF_3 -SAM keine Nukleation einsetzt (Abb. 5.5 g-j). Die molekularen Inseln sind auf dem CH_3 -SAM etwas größer als auf dem OH-SAM, sonst bestehen aber keine erkennbaren Unterschiede in der Morphologie. Erneut findet man nur vereinzelt Kristallite, die eine grüne Fluoreszenz in CLSFM-Aufnahmen zeigen und somit in den β -Polymorph repräsentieren (Abb. 5.5 d). Um sicherzustellen, dass der fluoridierte SAM dem Perylen-Dampf ausgesetzt war, wurde an den Kanten des Substrats ein zusätzlicher polykristalliner Au-Rand auf dem SAM präpariert. Dies wurde mit Hilfe einer Schattenmaske und durch eine gepulste *Sputter*-Deposition realisiert, die eine thermische Dekomposition des SAMs verhindert, da bei dem Prozess des Sputterns ein Plasma entsteht, das entsprechend hohe Temperaturen hat. Eine Deposition von Perylen auf dem Substrat liefert dann eine selektive Nukleation auf dem Au-Rand (s. Foto Abb. 5.5 g) und bestätigt, dass auf dem CF_3 -SAM keine Nukleation einsetzt. Das Foto wurde bei streifend einfallendem Licht aufgenommen, sodass eine Streuung an den Perylen-Kristalliten stattfindet, die den Rand hell erscheinen lässt. Der CF_3 -SAM hingegen ist frei von Kristallen und reflektiert das Licht ohne es zu streuen, sodass er dunkel erscheint. Eine CLSFM-Aufnahme bestätigt diesen Befund (Abb. 5.5 h) und wird zusätzlich durch AFM-Daten untermauert, die keinerlei Agglomerationen zeigen, sondern lediglich die Rauigkeit des zugrunde liegenden Substrats (Abb. 5.5 i,j und Vgl. Kap. 3.2.1 Abb. 3.5).

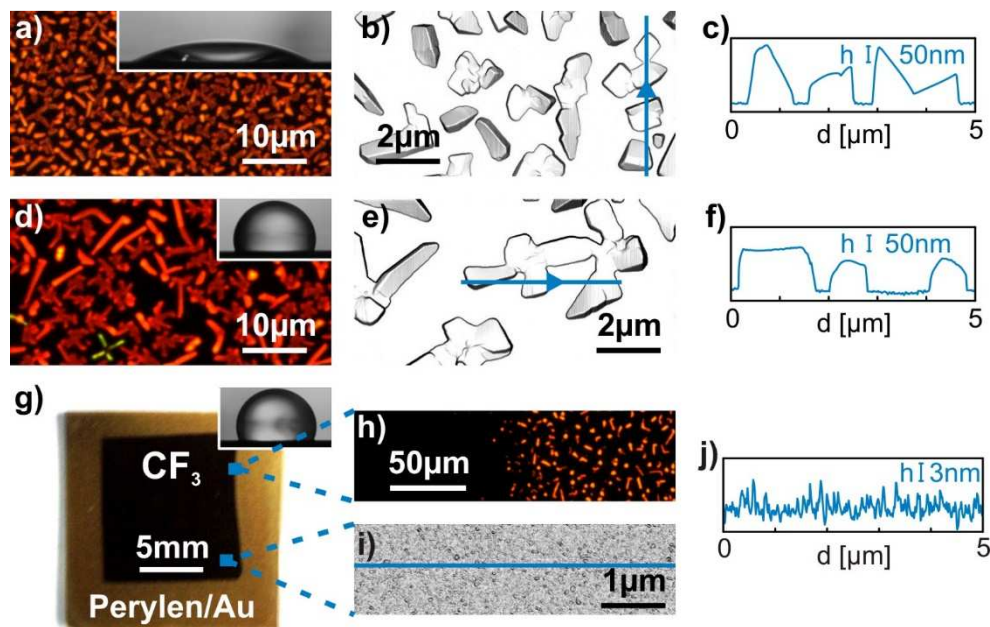


Abbildung 5.5: Vergleich der Nukleation von Perylen-Filmen, die mittels OMBD bei 300K ($d_{\text{nom}} = 50\text{nm}$, $8\text{\AA}/\text{min}$) auf polykristallinen Au-Substraten präpariert wurden, die zuvor mit unterschiedlich terminierten SAMs funktionalisiert wurden: (a-c) OH-SAM, (d-f) CH_3 -SAM und (g-j). Die CLSFM-Aufnahmen (a, d, h) zeigen eine rote Fluoreszenz der Perylen-Inseln und die AFM-Daten (b, e, i) die Form der Kristallite. (g) CF_3 -beschichtetes Substrat mit einem nachträglich aufgebrachtten Au-Rand, der eine selektive Nukleation aufweist, während der fluoridierte SAM eine gegenüber dem Perylen

abweisende Charakteristik aufweist. Zur Identifikation der SAMs sind in den *Insets* in (a,d,g) erneut die Wasser-Kontaktwinkel dargestellt.

Obwohl die Abwesenheit von Perylen-Kristalliten auf dem CF_3 -SAM eindeutig nachgewiesen wurde, kann aus den bisherigen Resultaten nicht notwendigerweise gefolgert werden, ob eine verschwindende Haftwahrscheinlichkeit, oder eine erhöhte Oberflächendiffusion verantwortlich dafür ist. Zwei Indizien erhärten jedoch den Verdacht, dass der *Sticking*-Koeffizient tatsächlich verschwindet: Auf der einen Seite erscheinen Diffusionslängen im mm-Bereich (s. Abb. 5.5 g) sehr unrealistisch. Auf der anderen Seite müsste infolge einer erhöhten Diffusivität ein Massentransport zu den Au-Rändern stattfinden, sodass an der unmittelbaren CF_3 -Au-Grenze eine verstärkte Agglomeration zu beobachten sein sollte. Um diesen Aspekt näher zu beleuchten, wird nun erneut ein Substrat mit einem CF_3 -SAM und einem Au-Rand präpariert, während eine Blende dazu benutzt wird, eine Region der Perylen-Deposition zu definieren (s. Abb. 5.6 a).

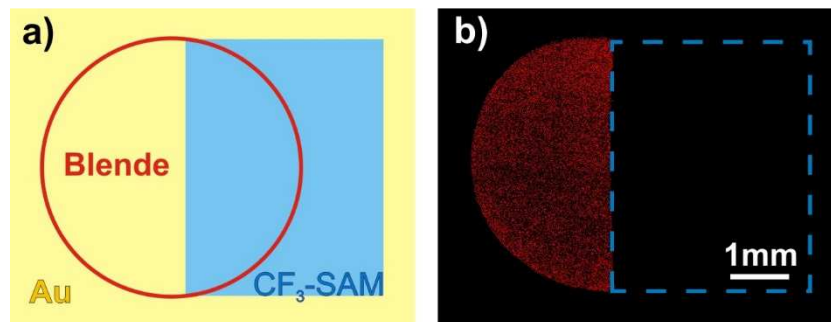


Abbildung 5.6: (a) Schematische Substrat-Geometrie bei der OMBD mit Blende. (b) Fluoreszenzaufnahme eines nominell 10nm dicken Perylen-Films, der bei 300K und $8\text{\AA}/\text{min}$ präpariert wurde. Insgesamt zeigt dieses Experiment, dass kein außerordentlicher Massentransport auf dem CF_3 -SAM stattfindet, sondern, dass die Haftwahrscheinlichkeit verschwindet. In (b) ist ein polykristallines Au/SiO₂-Substrat verwendet worden.

Wie die CLSFM-Aufnahme in Abb. 5.6 b) zeigt, findet eine Nukleation von Perylen-Kristalliten ausschließlich auf dem Bereich des Au-Rands statt, der dem Perylen-Dampf unmittelbar ausgesetzt war. Würden die Perylen-Moleküle, die auf den CF_3 -SAM auftreffen, an der Oberfläche verweilen, aber gleichzeitig hochgradig mobil sein, so würde man vor allem eine Bildung von Inseln an den Au-Rändern der unteren Hälfte des Substrates erwarten. Da auch hier keine Kristallisation beobachtet werden kann, muss aus diesem Ergebnis geschlossen werden, dass der Sticking-Koeffizient von Perylen-Molekülen auf einem CF_3 -SAM verschwindet. Die Moleküle werden also gewissermaßen reflektiert und abgepumpt. Diese Beobachtung ist dabei unabhängig von der Kristallinität des Substrates. Die generell erhöhte Nukleationsdichte Perylens für polykristallines Au ermöglicht allerdings eine klarere Darstellung von Abb. 5.6 b).

Verschiedenste Ursachen kommen für das in diesem Unterkapitel beschriebene Nukleationsverhalten Perylens auf unterschiedlich terminierten SAMs in Frage. Eine vorangehende Studie hat sich mit der vertikalen und lateralen Ordnung der OH-, CH₃- und CF₃-SAMs beschäftigt und einen Einfluss der chemischen Funktionalisierung untersucht. Es hat sich gezeigt, dass OH- und CH₃-SAMs eine ähnliche Defektdichte aufweisen, die allerdings höher

ist, als die Defektdichte eines CF_3 -SAMs [132]. Anzumerken ist, dass die Qualität der Filme mittels Ellipsometrie, Infrarot-Spektroskopie und Messungen zum Elektronen-Transfer und zur Ionen-Permeabilität klassifiziert wurde. Die so ermittelten Unterschiede der SAMs hinsichtlich ihrer Qualität sind von nur geringfügiger Natur. Insgesamt passen die gemessenen Schichtdicken der SAMs zu dicht gepackten, aufrecht stehenden Strukturen und es treten bei keiner Spezies *Pinholes* auf. Wesentlich deutlicher ist der Einfluss von Carbonsäure-Endgruppen (COOH -SAMs) auf die laterale Ordnung. Solche SAMs bilden ungeordnete Strukturen, was einer Ausbildung von Wasserstoffbrücken unter den Endgruppen und zum Substrat zugeordnet wurde [131]. Polare Endgruppen induzieren also nicht notwendigerweise Defekte, da schließlich die Hydroxyterminierung die Ordnung nicht stört. In diesem Zusammenhang sind sicherlich auch die Geometrie der funktionellen Gruppen und damit einhergehend auch sterische Argumente im SAM ausschlaggebend für das Maß der Ordnung.

Geringe Ordnungseffekte in SAMs können sicherlich für glatte Au-Substrate von Einkristallqualität relevant sein. In Anbetracht der Rauigkeit polykristalliner Au-Substrate, spielt die laterale Ordnung hingegen keine Rolle, wenn man unterschiedlich terminierte SAMs miteinander hinsichtlich einer Nukleation von OSCs vergleicht. Dass die Qualität eines SAMs die Nukleation beeinflusst wurde in Kapitel 5.1 anhand von Perylen-Filmen auf OH-SAMs unterschiedlicher Defektregime auf verschiedenen Substraten gezeigt.

Da Ordnungseffekte als Ursache der unterschiedlichen Haftkoeffizienten Perylens auf SAMs verschiedener chemischer Terminierung ausgeschlossen werden können, deuten die Ergebnisse darauf hin, dass dieser Effekt aus der Wechselwirkung der Perylen-Moleküle mit den funktionellen Gruppen resultiert. Obwohl polare Endgruppen eine hydrophile Oberfläche schaffen, führt diese Eigenschaft allein, nicht dazu, dass das Sticking von Perylen maßgeblich beeinflusst wird, was ein Vergleich mit dem CH_3 -SAM zeigt. Ein nur sehr geringer Unterschied besteht im anfänglichen Haften: Während auf dem OH-SAM die Nukleation quasi nach Öffnen des *Shutters* der Knudsen-Zelle einsetzt, können Kristallite auf einem CH_3 -SAM erst ab einer nominellen Schichtdicken von ca. 3nm beobachtet werden. Die ansonsten sehr ähnliche Wechselwirkung kann damit erklärt werden, dass Perylen, wie viele andere π -konjugierte Systeme auch, keinen permanenten Dipol besitzt. Der beeindruckende abweisende Effekt auf einem CF_3 -SAM kann konsequenterweise im Sinne deutlich reduzierter dispersiver Kräfte interpretiert werden. Dies folgt auch aus einem Vergleich der Nukleation von Perylen auf den CF_3 - und CH_3 -SAMs und zeigt die Relevanz der van der Waals-Kräfte für die Interpretation der vorliegenden Ergebnisse.

Dunitz *et al.* haben die Wechselwirkungsenergien molekularer Heterostrukturen, bestehend aus hydrierten und perfluorierten organischen Stoffen, auf theoretischer Ebene betrachtet. Es hat sich gezeigt, dass die atomaren Polarisierbarkeiten im Molekül in Kombination mit dem molekularen Volumen und der Form die Stärke dispersiver Kräfte bestimmen [162]. Experimentell kann für Mixturen hydrierter und perfluorierter Alkane eine sehr schwache Wechselwirkung beobachtet werden, die in einer eindeutigen Phasenseparation, der Abwesenheit kristalliner Heterostrukturen und hohen Temperaturen der vollständigen Mischbarkeit ihren Ausdruck findet [163]. Ein ähnliches Verhalten tritt auch bei partiell fluorierten Alkanen auf, die dazu neigen im *Bulk* zu segregieren, sodass Quasi-Lagen iterierender Funktionalisierung gebildet werden [164,165]. Für polyzyklische Aromaten wie

Benzol, Naphtalen und Pentacene hingegen, findet eine Stabilisierung bei der Wechselwirkung mit ihren perfluorierten Derivaten statt, sodass geordnete Heterostrukturen auftreten, die sich durch eine erhöhte thermische Stabilität gegenüber den individuellen Strukturen kennzeichnen [166-168]. Zusätzlich zu einer Modifikation der Dispersionskräfte, führt eine Fluorierung von Aromaten zu einem invertierten Quadrupolmoment gegenüber der hydrierten Spezies und infolgedessen zu einer favorisierten Coulomb-Stabilisierung bei koplanarem Packungsmotiv. Dennoch, im vorliegenden Fall von aromatischen Perylen-Molekülen, die auf aliphatische SAMs auftreffen, ist eine solche Coulomb-Stabilisierung nicht präsent, sodass nur Dispersionskräfte, gegeben durch die chemische Terminierung der SAMs, nennenswert zur Wechselwirkungsenergie beitragen.

Obwohl Kontaktwinkelmessungen eine Wechselwirkung auf makroskopischer Skala beschreiben und damit sicherlich nicht das Szenario aus der OMBD von Perylen auf SAMs repräsentieren (gilt in ähnlicher Weise für $F(z)$ -Messungen), so liefern sie doch wichtige Erkenntnisse hinsichtlich effektiver van der Waals Wechselwirkungsenergien. Statt Wassertropfen sollten hierzu allerdings unpolare Lösemittel benutzt werden, die elektrostatische Wechselwirkungen ausschließen. Takenaga *et al.* haben bei Kontaktwinkelmessungen mit unpolaren Lösemitteln das Maß der Fluorierung eines SAMs variiert und konnten demonstrieren, dass adhäsive Kräfte mit zunehmender Fluorierung der Grenzfläche abnehmen, während rein hydrierte SAMs die größte Wechselwirkungsenergie vermitteln [169]. Ähnlich hierzu, wurden in einem Kontrollexperiment die Kontaktwinkel von Dekan und Toluol auf den OH-, CH₃- und CF₃-SAMs ermittelt. Das aliphatische und das aromatische Lösemittel haben auf allen SAMs identische Benetzbarkeiten: Ein vollständiges Zerfließen der Tropfen und damit eine perfekte Benetzbarkeit für die OH- und CH₃-SAMs steht dabei in Kontrast zu einem Kontaktwinkel von 45° auf einem CF₃-SAM. Insgesamt deutet dies darauf hin, dass der fluorierte SAM geringere, adhäsive van der Waals-Kräfte vermittelt.

Die Beobachtung eines reduzierten Haftkoeffizienten Perylens auf einem CF₃-SAM ist in Übereinstimmung mit der stark reduzierten Wechselwirkung Pentacens auf fluorierten Trichlorsilanen [29]. Durch Wahl einer geeigneten Substrattemperatur konnte in diesem Fall ein lateral-strukturiertes Wachstum erzeugt werden, bei dem eine Nukleation ausschließlich auf hydrierten SAMs beobachtet wurde, die mittels Schattenmaske und Exposition des Substrats im UHV strukturiert aufgebracht wurden. Dies zeigt, dass die Haftwahrscheinlichkeit π -konjugierter Moleküle von der Substrattemperatur abhängt, die somit ein Temperaturintervall für die selektive Nukleation auf strukturierten Substraten definiert. Um diesen Effekt für Perylen zu demonstrieren, wurden zusätzliche OMBD-Experimente auf OH- und CF₃-SAMs bei einer reduzierten Substrattemperatur von 270K durchgeführt. Wie in Abb. 5.7 dargestellt, werden bei dieser Temperatur Perylen-Inseln auf beiden SAMs gebildet.

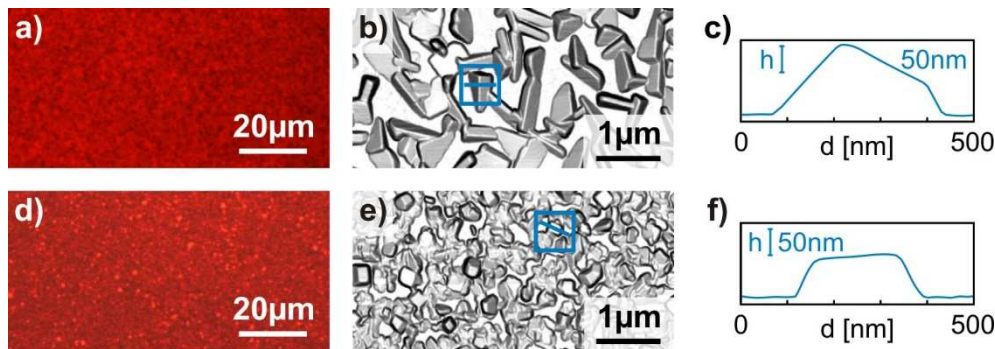


Abbildung 5.7: (a,d) CLSFM- und (b,e) AFM-Aufnahmen, die eine Präsenz von Perylen-Kristalliten und deren Morphologie bei 270K ($d_{\text{nom}} = 30\text{nm}$, $5\text{\AA}/\text{min}$) auf (a-c) einem OH-SAM und (d-f) einem CF_3 -SAM zeigen, die auf polykristallinem Au präpariert wurden. (c) und (f) zeigen die entsprechenden topographischen Höhenprofile individueller kristalliner Inseln. CLSFM- und AFM-Daten wurden an Luft aufgezeichnet, nachdem die Substrattemperatur wieder auf Raumtemperatur gebracht wurde.

Eine simultane Deposition Perylens auf die nebeneinander platzierten Substrate erlaubt das Einsetzen der Nukleation zu beobachten, indem mit bloßem Auge geprüft wird, ob eine diffuse Streuung von Licht vorliegt oder nicht (vgl. Abb. 5.5 g). Diese Methode erscheint nicht besonders zuverlässig, ermöglicht es jedoch nach nur nominell 3nm aufgedampften Perylens zu entscheiden, auf welchem Substrat Nukleation bereits einsetzte oder nicht. Auf einem OH-SAM kann die Nukleation von Perylen-Inseln unmittelbar nach dem Öffnen des Shutters der Knudsen-Zelle observiert werden. Eine verzögerte Nukleation hingegen setzte auf dem CF_3 -SAM ein und entspricht einer Deposition von nominell etwa 10nm. Angemerkt sei, dass die AFM-Daten aus Abb. 5.7 bei Raumtemperatur aufgezeichnet wurden und damit nicht direkt die Morphologie, der im Vakuum präparierten Filme darstellen, da eine Entnetzung nach der Deposition bei 270K stattfindet, wenn die Substratkühlung abgeschaltet wird und die Substrattemperatur wieder auf Raumtemperatur steigt. In einer vorangehenden Arbeit wurde gezeigt, dass eine Perylen-Deposition bei kryogenen Temperaturen zur Ausbildung homogener, aber amorpher Filme führt, die beim Heizen auf Raumtemperatur eine starke Entnetzung erfahren, wobei sich große kristalline Inseln formieren [105].

5.3 Strukturiertes Wachstum von Perylen durch μCP

Um die Regionen der Nukleation von Perylen lateral zu kontrollieren, können nun die Ergebnisse des vorherigen Unterkapitels genutzt werden. Zunächst könnte man Domänen erhöhter Rauigkeit schaffen, indem Au(111) mit polykristallinem Au strukturiert (*Sputter-Deposition* und Schattenmaske) und das gesamte Substrat mit einem OH- oder CH_3 -SAM beschichtet wird. Die Nukleation von Perylen bei OMBD wäre so auf den glatten Bereichen des Au(111) deutlich reduziert. Um ausschließlich bei den technisch relevanten polykristallinen Substraten zu bleiben, kann die Rauigkeit dieser Substrate aber auch mit aliphatischen SAMs unterschiedlicher Kettenlänge modifiziert werden. Um dies zu testen wurden zusätzlich zum CH_3 -SAM auch C_4 - und C_{18} -SAMs auf die Nukleation von Perylen untersucht. Hier konnte ein Unterschied des anfänglichen Haftens Perylens zwischen den C_4 - und C_{18} -SAMs festgestellt werden, der bei 300K bis zu einer nominellen Schichtdicke von 3nm

(1-2 Å/min) zu beobachten ist, bevor auch auf dem langkettigen Thiol eine Nukleation einsetzt. Auf dem C₄-Thiol setzt die Bildung molekularer Inseln, wie auf dem OH-SAM, quasi unmittelbar nach dem Öffnen des *Shutters* der Knudsen-Zelle ein. Bei einer Substrattemperatur von 275K findet eine solche instantane Nukleation auf beiden (C₄- und C₁₈) SAMs statt. Der geringe Unterschied des Haftkoeffizienten zum C₄-SAM bei 300K kann darauf zurückgeführt werden, dass die Rauigkeit des Substrats von SAMs unterschiedlicher Kettenlänge in verschiedenem Maße moduliert wird. Während die Länge des kurzen Thiols innerhalb der R.M.S.- Rauigkeit liegt und eine hinlängliche Passivierung nicht erlaubt, ist das C₁₈-Thiol in der Lage die Oberfläche effizient zu glätten. Frühere XRD-Studien haben gezeigt, dass sich die Intensität des (100)-Reflexes von Perylen-Dünnschichten auf Au-Substraten, die mit dem C₁₈-Thiol beschichtet wurden, deutlich erhöhen lässt [170], was eine effiziente Glättung der Oberfläche bestätigt. Diese Tatsache spiegelt sich gewissermaßen auch in der Morphologie der Perylen-Kristallite wider: Während sich auf dem C₄-SAM favorisierte elongierte Inseln bilden, haben solche auf dem C₁₈-SAM eine Morphologie, die stark an Kristalle der α -Phase erinnert. Dieser Trend ist in Abb. 5.8 anhand von AFM-Daten einzelner, exemplarischer Kristallite auf den drei verschiedenen langen SAMs dargestellt und deutet darauf hin, dass auch der C₁₂-SAM die Rauigkeit des Substrats zu glätten vermag.

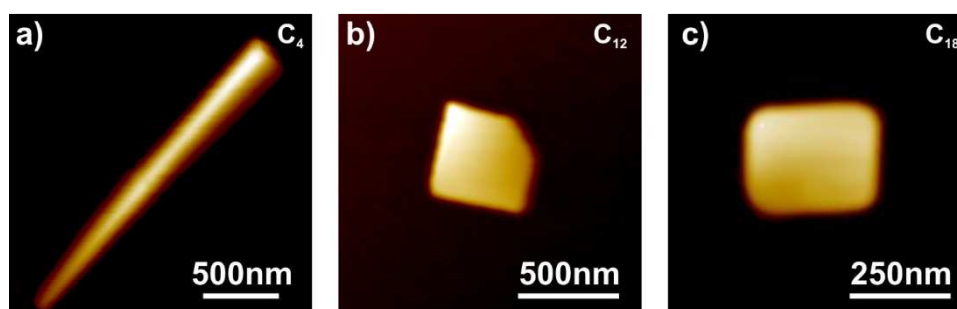


Abbildung 5.8: Typische Trends hinsichtlich der Formen von Perylen-Kristalliten auf verschiedenen SAMs: (a) C₄-SAM, (b) C₁₂-SAM, (c) C₁₈-SAM.

Vergleicht man die Morphologie der Perylen-Kristallite mit jener auf Au(111) Substraten, die mit C₄-, C₁₂- und C₁₈-SAMs beschichtet wurden, zeigt sich wieder eine deutlich herabgesetzte Keimdichte und ein dendritisches Wachstum von Perylen-Kristalliten (vgl. Abb 5.1 und 5.3). Dies ist in Abb. 5.9 für die unterschiedlichen Kettenlängen der SAMs zusammengefasst.

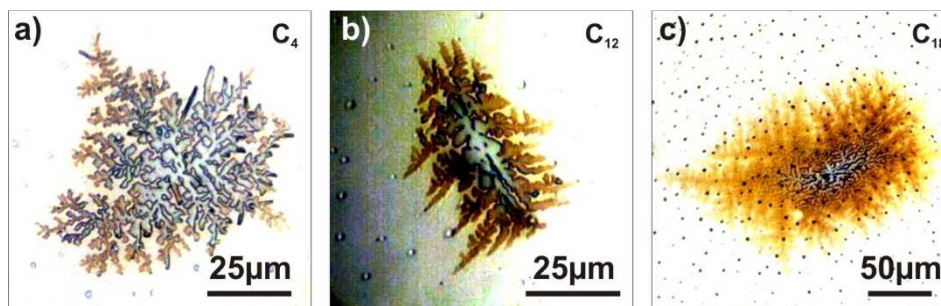


Abbildung 5.9: Dendritische Kristalle auf SAM-beschichteten Au(111)/Mica-Substraten.

Das skeletale Wachstum Perylens tritt auf solchen Substraten generell auf. Je nach SAM unterscheiden sich allerdings die Haftwahrscheinlichkeiten. Ein CF₃-SAM bleibt vollständig frei von kristallinen Strukturen. Die CH₃-terminierten SAMs induzieren hingegen eine Nukleation.

Hier nimmt aber die Haftwahrscheinlichkeit mit der Kettenlänge ab. Für die C_{12} - und C_{18} -SAMs sind die dargestellten Kristallite die einzig gewachsenen auf einer Fläche von 1cm^2 , während auf dem C_4 -SAM eine abzählbare Anzahl an Dendriten beobachtet wurde. Die größte Nukleationsdichte, die an hier untersuchter SAM auf Au(111)/Mica aufweist, induziert der OH-SAM (s. Abb. 5.1). Die schwarzen Punkte in den optischen Mikroskopaufnahmen aus Abb. 5.9 entstehen, wenn das Mica vor dem *Flame-Annealing* nicht sorgfältig ausgegast wird, oder sich danach länger als eine halbe Stunde an Luft befindet. Die Erhöhungen und ihre Ursache wurden bereits in Kapitel 3.2.2 erläutert, scheinen aber keinerlei Einfluss auf die Nukleation von Perylen zu haben, da ihre Kristallinität und Rauigkeit erhalten bleibt (s. Abb. 3.9).

Während ein geringer Unterschied des anfänglichen Haftkoeffizienten Perylens auf verschiedenen langen SAMs bei Proben, die durch Immersion präpariert wurden, klar und großflächig messbar ist, ist eine selektive Nukleation auf Strukturen, die mittels μCP geschaffen wurden, nur lokal zu beobachten. Hier spielen sicherlich auch limitierende Eigenschaften des Mikrokontaktdrucks eine Rolle, auf die noch explizit eingegangen wird. Die Prozedur des μCP s an sich wurde bereits in Kapitel 3.4.2 erläutert. In Abb. 5.10 a) ist eine Situation dargestellt, in der das gedruckte C_{18} -Thiol lokal passivierend wirkt, während Kristallite auf den C_4 -Streifen wachsen. Gezeigt ist die AFM-Amplitude zusammen mit einem entsprechenden Linienprofil in Abb. 5.10 b). Eine Skizze in Abb. 5.10 c) verdeutlicht nochmals den glättenden Charakter des C_{18} -SAMs und der damit einhergehenden Reduktion des *Sticking-Koeffizienten*. Hierzu wurde ein topographisches Querschnittsprofil der Substratoberfläche mit stäbchenförmigen Molekülen versehen, deren entsprechende Längen an die z-Skala angepasst wurden.

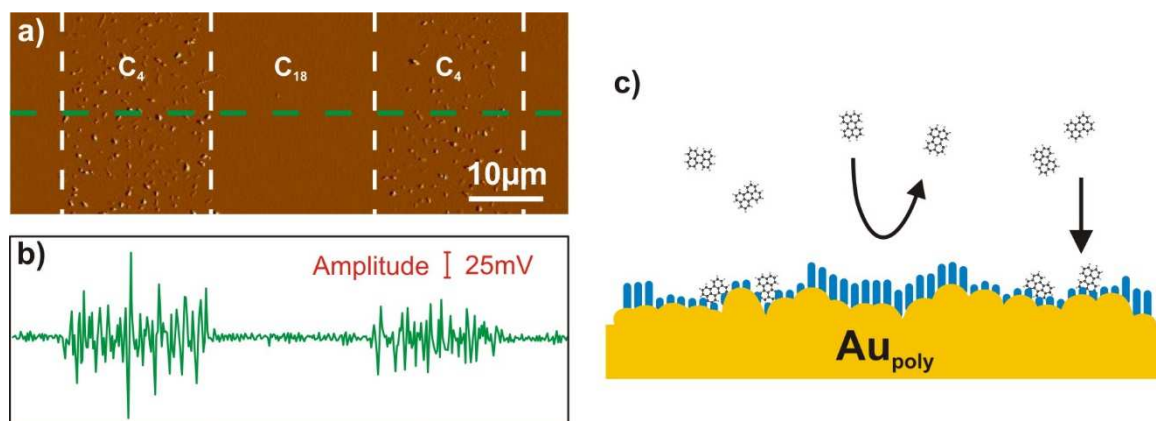


Abbildung 5.10: (a) AFM-Amplitude von lokal selektiv nukleierten Perylen-Kristalliten auf Streifen von C_4 -SAMs zwischen C_{18} -SAMs, die frei von einer Nukleation bleiben ($20\mu\text{m}$ breite Streifen, $20\mu\text{m}$ Periodizität). (b) Entsprechende Amplituden *Cross-Section*. (c) Skizze zur Passivierung einer polykristallinen Au-Oberfläche mittels aliphatischer Thiole unterschiedlicher Kettenlänge.

Ein solch geringer Unterschied des anfänglichen Haftkoeffizienten, der für C_4 - und C_{18} -SAMs bis zu einer nominellen Schichtdicke von 3nm beobachtbar ist, liegt auch beim Vergleich zwischen OH- und CH_3 -SAMs vor, wobei der CH_3 -SAM eine leicht verzögerte Nukleation induziert. Für einen möglichst maximalen und großflächigen Nukleationskontrast ist daher die Kombination aus OH- und CF_3 -SAMs ein vielversprechender Ansatz. Zu diesem Zweck wurde zunächst ein OH-SAM gestempelt (Kontaktzeit 1min) und die Probe nachträglich in eine ethanolische Lösung des CF_3 -SAMs eingelegt (Immersionszeit 1min). Anschließend wurden die

Substrate sorgfältig mit Ethanol gespült, mit Stickstoff getrocknet und im Vakuum bei 350K geheizt, bevor Perylen im Vakuum aufgedampft wurde. Die Entscheidung das OH-Thiol zu stempeln wurde getroffen, da man aufgrund dessen vergleichsweise niedrigen Dampfdrucks definierte Konturen auf der Oberfläche schaffen kann. Im Gegensatz dazu, führt der Transfer von Thiolen mit höherem Dampfdruck, wie dem CF_3 -SAM, zu einem Aufweichen der Konturen, da eine Diffusion der Moleküle in Bereiche, die frei bleiben sollen, stattfindet. Dieser Effekt ist bekannt und wurde anhand von Alkanthiolen unterschiedlicher Kettenlänge in Kombination mit einem Ätzen der Goldoberfläche charakterisiert, wobei der SAM als organische Schutzschicht die Konturen gestempelten Struktur erkennen lässt [139]. Ein guter Indikator dafür, ob ein Thiol sich zum Druck definierter Strukturen eignet, ist dessen Aggregatzustand an der Atmosphäre. Während z.B. kurzkettige Thiole, wie das C_4 -Thiol, flüssig und sehr flüchtig sind, erscheint das C_{18} -Thiol als wachsartige, viskose Substanz. Ein Schmelzpunkt von 303-306K [171] sorgt dafür, dass die Viskosität bei Raumtemperatur variieren von kann, sodass es zähflüssig, aber auch in Form eines klebrigen Pulvers vorliegen kann. Eine Variation des Dampfdrucks geht auch mit der chemischen Terminierung einher. Folglich ist das OH-Thiol bei RT eine feste Substanz, während der CF_3 -SAM flüssig ist. Dahinter stecken schwächere intermolekulare Kräfte der fluorierten Spezies, die auch als SAM mit Perylen nur schwach wechselwirken, was im letzten Unterkapitel demonstriert wurde.

Eine Deposition von Perylen auf strukturierten Substraten zeigt eine ausgeprägte Nukleation von Perylen-Streifen auf den OH-beschichteten Bereichen, wie eine Fluoreszenz-Aufnahme in Abb. 5.11 a) zeigt.

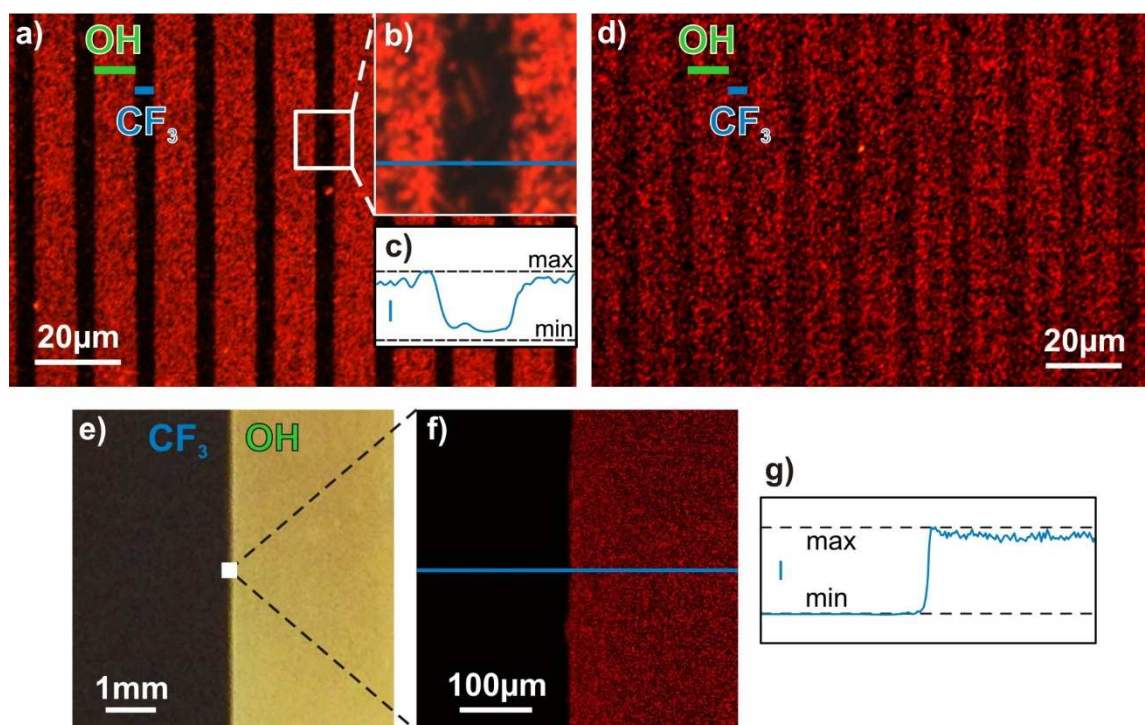


Abbildung 5.11: CLSM-Aufnahmen von strukturierten Perylen-Dünnschichten. (a) Ein nominell 100nm dicker Perylen-Film ($5\text{\AA}/\text{min}$ bei 300K), der eine selektive Nukleation auf den OH-Streifen zeigt ($10\mu\text{m}$ breite OH-Streifen, $15\mu\text{m}$ Periodizität). (b) Vergrößerung mit entsprechendem Fluoreszenzintensitätsprofil in (c). (d) Beispiel einer Probe mit reduziertem Nukleationskontrast. Die Daten in (e-g) zeigen eine außerordentliche Selektivität für einen nominell 50nm dicken Perylen-Film auf SAM-Strukturen, die durch Immersion präpariert wurden (Vorgehensweise im Text beschrieben). Gitter

Eine eingehendere Betrachtung zeigt allerdings auch die vereinzelte Nukleation von Perylen-Kristalliten auf den CF_3 -Streifen. Um eine Identifikation der jeweiligen Bereiche zu ermöglichen, wurde ein PDMS-Stempel benutzt, der unterschiedliche Stegweiten aufweist. Eine vergrößerte Aufnahme in Abb. 5.11 b) und das entsprechende Intensitätsprofil in Abb. 5.11 c) verdeutlichen dies. Diese unbeabsichtigte Nukleation kann auf Defekte innerhalb des SAMs zurückgeführt werden, die durch relativ kurze Immersionszeiten [172] und durch mögliche Substitutionsreaktionen während der Immersion [138] erzeugt werden. Unabhängig von solchen Schwierigkeiten bei diesem Prozess, kann auch ein reduzierter Nukleationskontrast erzeugt werden, der durch Kontamination der CF_3 -Bereiche mit OH-Thiolen entsteht. Der Kontrast kann lokal fluktuieren und hängt davon ab, wie viel Material gestempelt wird. Je nachdem wie sorgfältig ein Stempel gereinigt wird, können nämlich mitunter dicke Inseln des Thiols gestempelt werden, die dann bei der nachträglichen Immersion wieder zerfließen. In diesem Sinne entscheidet also auch die Löslichkeit der Thiole darüber, wie definiert letztlich eine Struktur aus SAMs auf einer Oberfläche ist, sodass erneut feste gegenüber flüssigen Substanzen für den Druck bevorzugt werden sollten. Abb. 5.11 d) zeigt einen reduzierten Nukleationskontrast, einer Probe, die unter denselben OMBD-Bedingungen präpariert wurde, die schon in Abb. 5.11 a) verwendet wurden. Solch deutliche Variationen hinsichtlich der Qualität der strukturierten SAMs treten sogar auf einzelnen Proben auf. Eine zusätzliche Komplikation, die eine Homogenität des Stempels erschwert, ist

dabei die effektive Kontaktzeit des Stempels zum Substrat, da der Stempel z.T. nur lokal tatsächlichen Kontakt zur Oberfläche hat.

Um die technischen Schwierigkeiten des Mikrokontaktdrucks zu umgehen und den Nukleationskontrast auf verschiedenen chemisch terminierten SAMs zu untersuchen, wurde eine Methode gewählt, die lediglich auf der Immersion eines Substrats in Thiol-Lösungen beruht. Dazu wurde ein polykristallines Au-Substrat zunächst mit einem dicht gepackten CF_3 -SAM beschichtet, indem die Probe für 18h in die Lösung eingelegt wurde. Vor der OMBD wurde eine Hälfte der Probe mit einem zusätzlichen Au-Film durch gepulste *Sputter*-Deposition beschichtet und in eine Lösung des OH-Thiols wieder für 18h eingelegt. Die CLSFM-Aufnahme und das entsprechende Intensitätsprofil (Abb. 5.11 f, g) zeigt einen eindrucksvollen Kontrast hinsichtlich der Nukleation von Perylen und kein defektvermitteltes Keimen von Kristalliten in dem CF_3 -Bereich. Es ist bekannt, dass die Ordnung von SAMs mit der Immersionszeit zunimmt, sodass das Einlegen von Au-Substraten in eine Thiol-Lösung für einen Zeitraum von 18h zur Ausbildung wohldefinierter Monolagen führt [126]. In solch einem Fall kann die lokal 2D-kristalline Struktur auf Au(111) etwa mittels STM untersucht werden [173]. In Anbetracht der hier verwendeten polykristallinen Substrate sollte diese geringfügige Qualitätszunahme der SAMs während der Immersion irrelevant für die Nukleationsexperimente sein. Tatsächlich zeigen SAMs, die während einer Immersionszeit von lediglich einer Minute gebildet wurden, keinerlei Unterschiede hinsichtlich ihrer Benetzbarkeit mit Wasser oder des Nukleationsverhaltens von Perylen. Auch bei einer Strukturierung mittels Immersion finden keine Austauschreaktionen statt, sodass auch nach einer Minute bereits ein dicht gepackter Film vorliegt. Dieser Befund ermöglicht eine deutlich schnellere und gleichzeitig eine sehr effiziente Beschichtung.

Wie bereits erwähnt, kann das Stempeln von Thiolen mit niedrigem Dampfdruck ein Aufweichen der Strukturränder verhindern. Da aber beim Mikrokontaktdruck über die Monolage hinaus oftmals auch Multilagen und viskose Inseln transferiert werden, die aufgrund ihrer geringen Löslichkeit z.T. auch noch vorhanden sind, nachdem das Substrat in eine Lösung eines zweiten Thiols eingelegt wurde, müssen die Proben intensiv gespült werden (mehrere Minuten), damit letztlich eine tatsächliche Monolage vorliegt. Ein ähnlicher Effekt wurde für schwach lösliche aromatische Thiole dokumentiert. Hier ist entweder ein intensives Spülen oder ein Heizen im Vakuum notwendig, um eine monomolekulare Lage zu präparieren. Dies kann anhand von spektroskopischen Messungen im IR-Bereich nachgewiesen werden, indem die Intensität der SH-Schwingungsmode etwa abhängig von der Spülzeit aufgezeichnet wird [174]. Auf der anderen Seite, wenn das Heizen im Vakuum nach dem μ CP ausgelassen wird, kann eine bevorzugte Nukleation auf dicken Thiol-Inseln beobachtet werden. Aus diesem Grund wurde nun eine alternative Technik zur Strukturierung entwickelt: Zunächst wird ein polykristallines Au-Substrat mit einem abweisenden CF_3 -SAM gewissermaßen imprägniert. Anschließend wird das C_{18} -Thiol darauf gestempelt. Abb. 5.12 a) zeigt eine CLSFM-Aufnahme aus der ersichtlich ist, dass eine ausschließliche Nukleation auf den C_{18} -Regionen stattfindet.

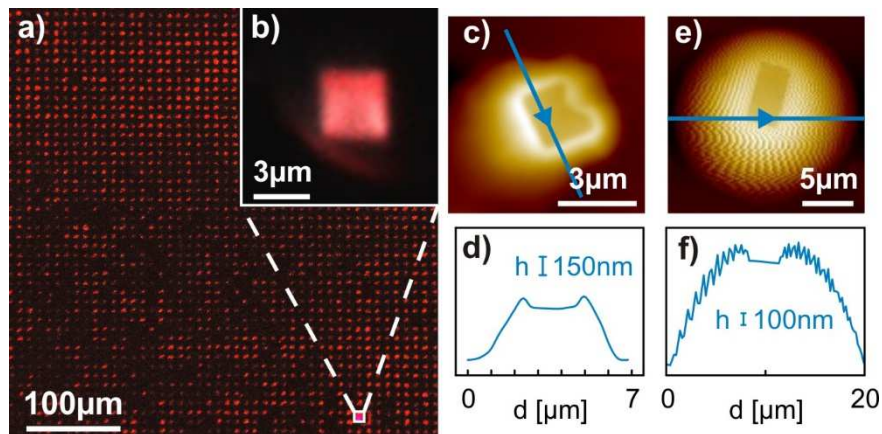


Abbildung 5.12: (a) CLSM-Aufnahme selektiv abgeschiedenen Perylens (nominell 100nm bei 300K und $5 \text{ \AA}/\text{min}$) auf Multilagen des C_{18} -Thiols, die auf einen abweisenden CF_3 -SAM auf polykristallinem Au gestempelt wurden ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$ Quadrate, $10 \mu\text{m}$ Periodizität). (b) Vergrößerung, die die Bildung eines Perylen-Einkristalls auf der gestempelten Regionen zeigt. (c-f) AFM-Topographien deuten die Bildung individueller Kristalle auf den viskosen C_{18} -Multilagen. (e,f) Regelschwierigkeiten bei der Operation des AFMs, die den viskosen Charakter widerspiegeln.

Eine detaillierte Inspektion mittels CLSM (Abb. 5.12 b) und AFM (Abb. 5.12 c, d) zeigt, dass auf den C_{18} -Domänen vereinzelt charakteristische Perylen-Kristalle wachsen. Beides, die rote Photolumineszenz und die nahezu rechtwinklige Form der Kristalle beweisen, dass es sich hierbei um Kristalle der α -Phase handelt. Die AFM-Daten mit dem dazugehörigen topographischen Querschnittsprofil zeigen, dass die Kristalle an der Oberfläche von C_{18} -Inseln nukleieren, die wiederum relativ glatt erscheinen. In einigen Fällen war es nicht möglich die Topographie der C_{18} -Regionen deutlich abzubilden, da ein Eintauchen der AFM-Spitze zu Oszillationen in der Amplitude führt, die sich auf die Topographie fortpflanzen (s. Abb. 5.12 e, f). Dies verdeutlicht den viskosen, quasi-flüssigen Zustand der C_{18} -Inseln. Wie schon erwähnt treten wohldefinierte Kristalle der α -Phase nur vereinzelt auf. Neben dieser Morphologie wächst eine Vielzahl an Kristalliten auch kleeblattförmig (Abb. 5.13 b, c). Entscheidend dafür, ob wohldefinierte Kristalle wachsen, hängt davon ab, ob eine gewisse kritische Menge des gestempelten C_{18} -Thiols überschritten wird oder nicht.

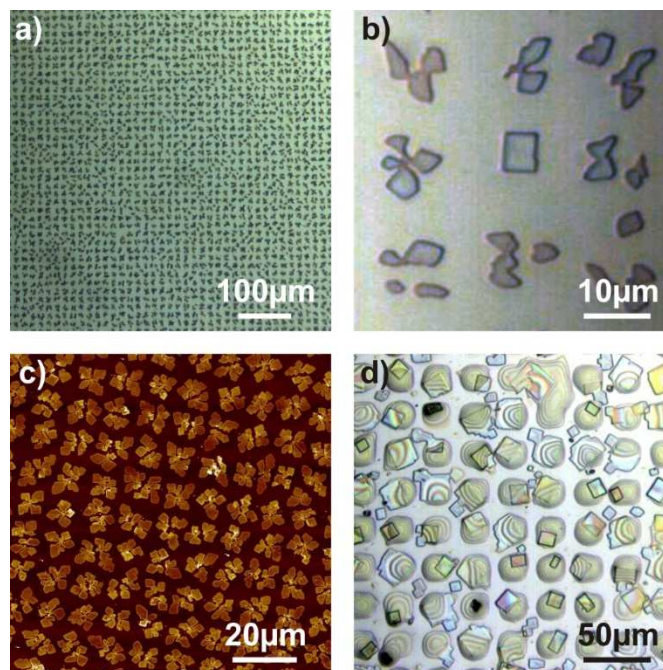


Abbildung 5.13: Aufnahmen von Perylen-Dünnschichten, die bei RT und $5\text{\AA}/\text{min}$ präpariert wurden (bis auf AFM in (c) sind optische Bilder gezeigt): (a,b) Nominell 10nm, (c) 25nm und (d) 100nm auf C_{18} -Multilagen. Das Stempeln dicker, viskoser Tropfen des Thiols fördert das Wachstum von einkristallinen Plättchen (d), während eine geringere Menge des gestempeltes Material die Bildung von blütenförmigen Kristallen induziert (b,c). Stempel: $10 \times 10\mu\text{m}^2$ Quadrate, $20\mu\text{m}$ Periodizität)

In Abb. 5.13 d) wurden gezielt dicke Inseln gestempelt, indem der Stempel mit mehreren Tropfen (z.B. 5 Tropfen) einer Lösung des C_{18} -Thiols beträufelt wurde und das Lösemittel verdunstete. Auf diese Weise wurden Inseln gedruckt, die durchaus eine Dicke von $1\mu\text{m}$ erreichen (s. Abb. 5.12 e, f) und ausgeprägte Newton Ringe in optischen Aufnahmen aufweisen, was erneut den quasi-flüssigen Zustand des C_{18} -Thiols nahelegt. In diesem Fall findet man dann ausschließlich wohldefinierte Kristalle des α -Polymorphs vor. In der Tat wurden die Experimente nahe des Schmelzpunktes des C_{18} -Thiols ($T_M = 303\text{--}306\text{K}$) durchgeführt, sodass ein weicher, viskoser Zustand rational erscheint und im Vakuum bei RT erhalten bleibt. Insgesamt ermöglicht diese zuverlässige Methode eine großflächige Strukturierung (s. Abb. 5.12 a) und Abb. 5.13 a) und eine selektive Nukleation von Perylen. Eine Schwierigkeit ergibt sich, wenn man zusätzlich zur lateralen Selektivität der Nukleation auch die Morphologie der Kristallite kontrollieren möchte. Die technische Herausforderung besteht darin, dass das C_{18} -Thiol in homogener Art und Weise gestempelt wird. Eine Modulation der gestempelten Menge bewirkt nämlich neben einer lokalen Reduktion der Nukleationsrate (Abb. 5.12 a) auch die Ausbildung verschiedener Morphologien (vgl. Abb. 5.13 c, d).

Abgesehen von tropfenartigen Strukturen des C_{18} -Thiols, kann es auch gelingen ein Gitter zu stampeln. In diesem Fall bilden sich bei der Deposition von Perylen über $100\mu\text{m}$ ausgedehnte Kristalle, die auf den C_{18} -Strukturen wachsen. Da in der AFM-Topographie ein solcher Kristall nur sehr kontrastarm erscheint (Abb. 5.14 a), ist zusätzlich die Phase in Abb. 5. 14 b) dargestellt. Das gestempelte Gitter des C_{18} -Thiols erscheint dabei hell, während der Perylen-Kristall dunkel ist.

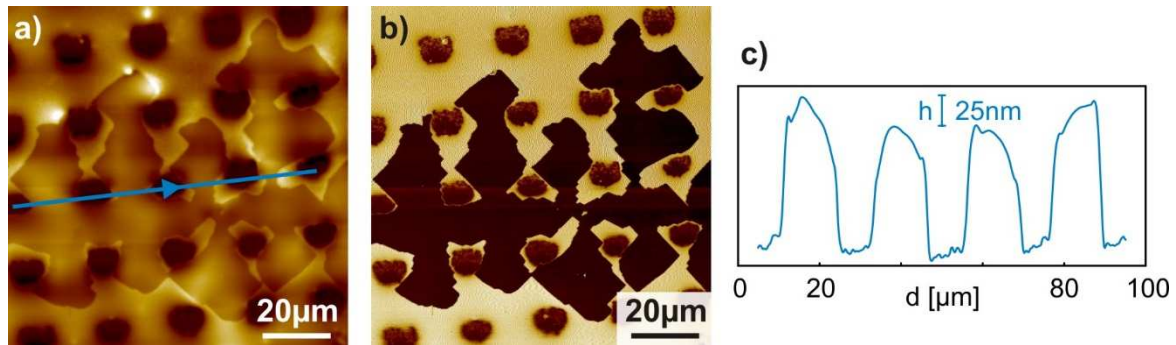


Abbildung 5.14: (a) AFM-Topographie und (b) entsprechendes Phasenbild eines nominell 100nm dicken Perylen-Dünnschicht auf einem etwa 100nm dicken, gestempelten Gitter des C_{18} -Tiols. Ein Perylen-Kristall wächst dabei gewissermaßen entlang des gestempelten Gitters (10µm Stegweite, 20µm Periodizität).

Insgesamt ist dieses Szenario sehr verwandt mit dem strukturierten Wachstum von OSCs auf gestempeltem C_{18} -Triethoxysilan [91]. Hierbei wurden ebenfalls dicke Strukturen gedruckt, während Gasphasentransport in einer abgeschlossenen Glasröhre benutzt wurde, um die OSCs selektiv abzuscheiden. Hier wurde allerdings eine lokal erhöhte Rauigkeit der gestempelten Regionen als Ursache für die selektive Nukleation vorgeschlagen. Im Gegensatz dazu, haben die viskosen C_{18} -Thiol-Inseln (s. AFM Abb. 5. 12 c, d) eine recht glatte Oberfläche, die trotzdem eine hohe Haftwahrscheinlichkeit für anbietet, während die CF_3 -Bereiche frei von Perylen-Inseln bleiben.

Um nun eine Struktur auf einem Substrat zu erzeugen, die unter Vakuumbedingungen innerhalb eines größeren Temperaturfensters viskos ist, wurde der Ansatz gedruckter C_{18} -Inseln auf einem CF_3 -SAM weiter abstrahiert, indem eine tatsächliche Flüssigkeit mit niedrigem Dampfdruck verwendet wurde. Statt des C_{18} -Thiols wurden nun sphärische Tropfen eines Silikonöls auf einen CF_3 -SAM gedruckt.

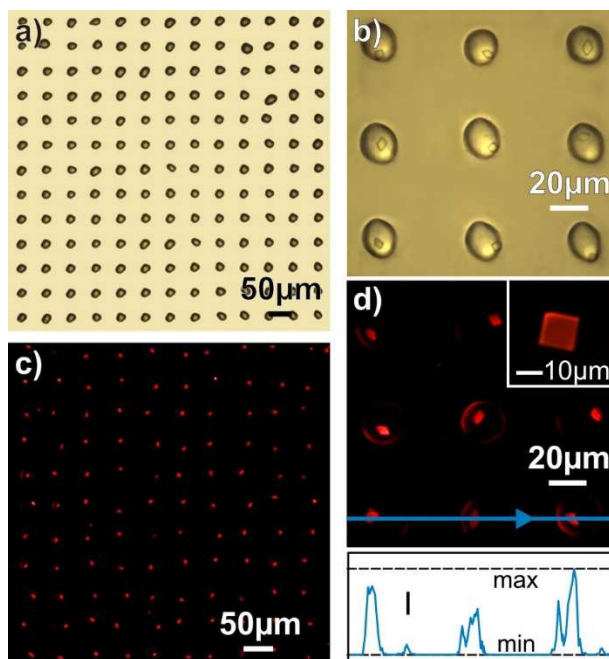


Abbildung 5.15: (a,b) Optische Aufnahmen von Perylen-Kristallen, die selektiv in einer Anordnung aus gestempelten Silikonöl-Tropfen ($25 \times 25 \mu\text{m}^2$ Quadrate, $55\mu\text{m}$ Periodizität) gewachsen sind (nominell 85nm bei 300K und $4\text{\AA}/\text{min}$). Ein CF_3 -SAM wurde zuvor als abweisende Schicht auf einem polykristallinen Au-Substrat präpariert. Die CLSFM-Aufnahmen in (c,d) bestätigen einen außerordentlichen Nukleationskontrast. Das Inset in (d) zeigt einen Einkristall der α -Phase.

Abb. 5.15 a) zeigt eine optische Mikroskopaufnahme der gestempelten Tropfen und darin gewachsener Perylen-Kristalle, die in der Vergrößerung in Teilbild b) zu erkennen sind. CLSFM-Aufnahmen in Abb. 5.15 c, d) bestätigen einen extraordinären Kontrast der Nukleation, nachdem nominell 85nm Perylen bei 300K aufgedampft wurden. Die rote Fluoreszenz und die typische Erscheinungsform, nochmals in der Vergrößerung verdeutlicht (s. Inset Abb. 5.15 d) belegen zweifelsfrei, dass auch in diesem Fall plättchenförmige Kristalle der α -Phase wachsen. In einigen Fällen ist sogar die Tropfenform des Silikonöls in CLSFM-Aufnahmen zu erkennen, da das von den Kristallen emittierte Licht an der Öl/Luft Grenzfläche gebrochen wird, sodass das Intensitätsprofil gestört wirken kann (s. Abb. 5.14 e). Im Gegensatz zu den C_{18} -Inseln, die eine Nukleation und ein Wachstum definierter Kristalle unmittelbar an der Oberfläche induzieren, findet im Fall des Silikonöls ein Wachstum in der Flüssigkeit statt. Die Problematik von AFM-Messungen an Kristallen in Silikonöl wurde bereits in Kapitel 4.3 diskutiert. Beide Materialien liefern allerdings glatte Oberflächen, die eine gewisse Haftwahrscheinlichkeit gegenüber dem CF_3 -SAM auszeichnet, sodass eine selektive Nukleation von Perylen-Kristallen erzielt werden kann.

Kapitel 6

Zusammenfassung/ Ausblick

In dieser Arbeit wurden die polymorph-selektive Zucht und ein lateral strukturiertes Wachstum des organischen Halbleiter Perylen untersucht. Im ersten Teil wurden dabei verschiedenste Strategien der Zucht hinsichtlich einer Phasen-Selektivität beleuchtet. Obwohl Einkristalle der α - und der β -Phase aus Toluol-Lösung präpariert werden konnten (entweder durch Kühlen einer gesättigten Lösung oder durch ein Verdunsten des Lösemittels), sind die resultierenden Einkristalle nicht für die Spektroskopie der Absorption in Transmission geeignet, da sie zu dick sind. Die Dicke lässt sich bei der Zucht aus Lösung nicht kontrollieren.

Bei der Kristallisation durch wiederholte Sublimation des Perylen-Pulvers zwischen zwei SiO_2 -Wafers kann primär die α -Phase präpariert werden, während die β -Phase nicht gezielt hergestellt werden kann. Zusätzlich zu den bereits bekannten Phasen wurde die Bildung einer neuen, substratvermittelten Dünnschichtphase für das anfängliche Wachstum von Perylen aus der Gasphase beobachtet. Da die Interlagenabstände und die grundsätzliche Struktur dieser Phase sehr ähnlich zur Kristallstruktur des α -Polymorphs ist, kann die Dünnschichtphase als Keimlage für die Kristallisation der α -Phase angesehen werden. Dies begründet auch die Abwesenheit von Dünnschichten oder Einkristallen der β -Phase.

Ein zuverlässiges Konzept zur polymorph-selektiven Zucht stellt die flüssigkeitsvermittelte OMBD dar. Abhängig von der Substrattemperatur des Silikonöl-Films und des molekularen Flusses, kann das relative Auftreten der beiden *Bulk*-Phasen eingestellt werden. Dabei kann der Anteil der β -Phase bei geringeren Substrattemperaturen und Aufdampfzeiten signifikant erhöht werden. Obwohl diese Beobachtung den Schluss nahe legt, dass die Polymorph-Selektivität kinetisch kontrolliert ist, wird ein solcher Erklärungsversuch durch die Existenz eines weiteren Regimes geeigneter Präparationsbedingungen für die β -Phase erschwert. Dabei liegen nun Substrattemperatur und Rate höher, als für das Wachstum der α -Phase notwendig wäre. Die Einkristalle aus der Zucht durch OMBD in einem Film aus Silikonöl, sind für detaillierte Untersuchungen der Absorption geeignet. Zur Charakterisierung der Fluoreszenz können hingegen einkristalline Plättchen aus der wiederholten Sublimation zwischen zwei Substraten herangezogen werden.

Einkristalle der beiden Polymorphismen weisen charakteristische Formen auf (α -Phase nahezu rechteckig, β -Phase klar rhombisch). Sie wurden mittels AFM, XRD und optischer Mikroskopie charakterisiert, was eine zweifelsfreie Zuordnung der Strukturen, einzig beruhend auf die jeweiligen Kristallformen ermöglicht.

Einkristalle, die durch flüssigkeitsvermittelte OMBD hergestellt wurden, sind plättchenförmig und haben eine Dicke von typischerweise weniger als 350nm, während sie gleichzeitig molekular glatte Oberflächen aufweisen. Im Gegensatz dazu zeigen pyramidale Einkristalle aus der Umsublimation eine erhöhte Dicke von einigen μm und darüber hinaus das Vorhandensein von Schraubenversetzungen und Mikrofacetten.

Zum Schluss wurde die Fluoreszenz verschiedener Kristalle untersucht. Die CLSFM ermöglicht dabei eine klare Zuordnung der Phasen nach den jeweils charakteristischen Farberscheinungen in den Aufnahmen. Dabei ist die Signatur der Fluoreszenz unpolarisiert. Die Fluoreszenz wurde, unter Berücksichtigung der möglichen parasitären Einflüsse, spektral analysiert. Ferner wurde die spektrale Sensitivität des Detektor-Systems als relevantes Detail bei der Darstellung der tatsächlichen Spektren der beiden Polymorphismen diskutiert.

Insgesamt konnten kristalline Plättchen beider Phasen gewonnen werden, die aufgrund ihrer hervorragenden Qualität und passenden Dicke hervorragende Modellsysteme für optische Untersuchungen darstellen. Vorangehende Arbeiten haben gezeigt, dass ein solcher Ansatz detaillierte Informationen zur Anregung und Dynamik von Exzitonen in kristallinen OSCs verspricht [47]. Die experimentellen und theoretischen Ergebnisse hierzu sollen noch veröffentlicht werden.

Eine interessante Fragestellung ergibt sich aus den Experimenten zur thermischen Stabilität der beiden Phasen. Hier konnte scheinbar keine Phasentransformation $\beta \rightarrow \alpha$ beobachtet werden. Hätte eine Transformation beim Heizen an Luft stattgefunden, müsste schließlich eine α -Struktur vorliegen, die nicht bei einer kritischen Temperatur sublimiert, während ein Vergleichskristall der α -Phase stabil bleibt. Zur eindeutigen Klärung dieses Sachverhalts könnte man XRD-Studien an Einkristallen durchführen, wobei Diffraktogramme, abhängig von der Temperatur, aufgezeichnet werden könnten.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden diverse Mechanismen, die die Nukleation von Perylen bei der Deposition auf SAMs mittels OMBD beeinflussen, untersucht und zu Methoden entwickelt, die ein laterales strukturiertes Wachstum ermöglichen. Durch die Verwendung von hochgeordneten Alkanthiol-SAMs auf Au-Substraten als Model-Systeme, konnte der Einfluss der Oberflächenrauigkeit und der chemischen Terminierung auf das anfängliche Haften des unpolaren OSC Perylen studiert werden. Dabei wurde gezeigt, dass adhäsive Wechselwirkungen durch die funktionellen Endgruppen von SAMs vermittelt werden. Dies führt zu verschiedenen Haftwahrscheinlichkeiten für die auftreffenden Perylen-Moleküle. Um genauer zu sein, weist ein CF_3 -SAM eine abweisende Charakteristik auf, während ein OH- oder ein CH_3 -SAM eine Nukleation von Perylen-Kristalliten bei 300K induzieren.

Diese Beobachtung wurde ausgenutzt, um Mikrostrukturen verschieden terminierter SAMs durch μ CP zu präparieren, die eine laterale Kontrolle des Wachstums von Perylen-Filmen erlauben.

Dieser Ansatz ist nicht auf Metall-Substrate beschränkt, sondern erlaubt auch ein lateral strukturiertes Wachstum auf Metalloxiden und Dielektrika, indem adäquate Ankergruppen benutzt werden. Da die Haftwahrscheinlichkeit π -konjugierter Moleküle auf SAMs auch von der Substrattemperatur abhängt, werden höhere Temperaturen zur selektiven Zucht größerer Moleküle, die eine höhere Sublimationsenthalpie aufweisen, benötigt. In diesem Zusammenhang könnte die hohe thermische Stabilität von Phosphonsäure-SAMs auf ZnO-Substraten ausgenutzt werden [175].

Es wurde darüber hinaus gezeigt, dass der μ CP von langkettigen Thiolen zum Transfer von Multilagen und der Bildung viskoser Inseln führt, die eine hohe Haftwahrscheinlichkeit anbieten. Dies ermöglicht es eine alternative Strategie der Strukturierung zu entwickeln, die auf flüssigkeitsvermittelter OMBD basiert: Zunächst wird ein Au-Substrat mit einem abweisenden CF_3 -SAM „imprägniert“. Anschließend werden Tropfen eines Silikonöls mit niedrigem Dampfdruck gestempelt, die eine selektive Präparation von Perylen-Einkristallen ermöglichen. Dabei kann ein hervorragender Nukleationskontrast vorgefunden werden.

Eine weitere Perspektive besteht darin, dass ionische Flüssigkeiten statt des Silikonöls zu verwenden, um auch einen Zugang zu schwer löslichen OSCs zu schaffen [153,154].

Ein interessanter Gedanke besteht darin, die beiden Teilaspekte dieser Arbeit miteinander zu Verknüpfen und eine simultane Selektivität von Nukleation und Polymorphismus zu erzeugen. Dies könnte beispielsweise gelingen, indem μ CP in Kombination mit SAMs angewandt wird, für die eine Selektivität der Perylen-Phasen dokumentiert ist [121].

Summary and Outlook

In this work the polymorph-selective crystal growth and a laterally structured growth of the organic semiconductor perylene were examined. In the first part, various strategies have been analyzed in terms of phase selectivity. Although single crystals of α - and β -phase could be prepared from toluene solution (either by cooling a saturated solution, or by evaporation of the solvent), the resulting crystals are not suitable for the spectroscopy of absorption in transmission geometry, as their thickness cannot be controlled this way.

By applying crystallization by repeated sublimation of the perylene powder between two SiO_2 -wafers, the α -phase can be obtained primarily, while the β -phase cannot be produced in a reliable way. In addition to the already known phases of perylene, the formation of a new substrate-mediated thin film phase for the initial stage of growth of perylene from the gas phase has been observed. Since the interlayer spacing and the basic structure of this phase is very similar to the crystal structure of the α - polymorph, the thin film phase can be regarded as a seed-layer for the crystallization of the α - phase. This also accounts for the absence of thin films or single crystals of β - phase.

A reliable approach concerning a polymorph-selective growth is represented by liquid-mediated OMBD. Depending on the substrate temperature of the silicone oil film and the molecular flow, the relative occurrence of the two bulk phases can be adjusted. The proportion of β -Phase can be significantly increased at lower substrate temperatures and deposition rates. While this observation suggests the conclusion that the polymorph selectivity is kinetically controlled, such explanation is complicated by the existence of another regime of suitable preparation conditions for β - phase. Here, the substrate temperature and rate of deposition are higher than would be necessary for the growth of α -phase. The single crystals grown by OMBD in a film of silicone oil are suitable for detailed studies of the absorption. To characterize the fluorescence, single-crystalline platelets can be used prepared by repeated sublimation between two substrates.

Single crystals of the two polymorphisms have characteristic shapes (α -phase nearly perpendicular, β -phase clear rhombic). They were characterized by means of AFM, XRD and optical microscopy, which allows unambiguous identification of structures based on the respective crystal forms.

Single crystals, which were prepared by liquid-mediated OMBD, are plate-like and have a thickness of typically less than 350 nm, and simultaneously exhibit molecularly smooth surfaces. In contrast, pyramidal crystals prepared by repeated sublimation have an increased thickness of several microns and furthermore reveal the presence of screw dislocations and micro facets.

Finally, the fluorescence of various crystals has been examined. Applying CLSFM enables a clear assignment of the phases according to the respective characteristic color impressions. The fluorescence was, spectrally analyzed considering all possible parasitic

effects. The signature of the fluorescence is unpolarized. Furthermore, the spectral sensitivity of the detector system has been discussed as a relevant detail in the presentation of the actual spectra of the two polymorphisms.

Summarized, crystalline platelets of both phases could be obtained, which represent excellent model systems for optical investigations due to their excellent quality and suitable thickness. Preceding studies have shown that such an approach can deliver detailed information about the excitation and dynamics of excitons in crystalline OSCs [47]. The experimental and theoretical results on the absorption of perylene single-crystals are still to be published.

An interesting question arises from the experiments on the thermal stability of the two phases. Here, apparently no phase transformation $\beta \rightarrow \alpha$ has been observed. However, to address this problem, one could perform XRD studies on single crystals, wherein the diffraction patterns, could be collected dependent on the temperature.

In the second part, various mechanisms that affect the nucleation of perylene upon the deposition on SAMs by OMBD have been studied and developed to enable a laterally structured growth-mode. By using highly ordered alkanethiol SAMs on Au substrates as model systems, the influence of the surface roughness and the chemical termination of the initial sticking probability of the nonpolar OSC perylene could be studied. It was shown that adhesive interactions are mediated by the functional end groups of SAMs. This leads to different adhesion probabilities for the incident perylene molecules. To be more specific, a CF_3 -SAM reveals repellent characteristics, while OH- or CH_3 -SAMs induce nucleation of perylene-crystallites at 300K.

This observation has been used to prepare microstructures of differently terminated SAMs by μCP which permits a lateral control of the growth of perylene films. This approach is not limited to metal substrates, but also allows a laterally structured growth on metal oxides and dielectrics by choosing adequate anchor groups. Since the sticking probability of π -conjugated molecules on SAMs also depends on the substrate temperature, higher temperatures for the selective nucleation of larger molecules with higher sublimation enthalpies are needed. In this context, the high thermal stability of phosphonic acid SAMs may be exploited on ZnO substrates [175].

It was furthermore demonstrated that printing of long-chain thiols leads to the transfer of multilayers and the formation of viscous islands that offer a high sticking probability. This makes it possible to develop an alternative strategy of patterning, based on liquid mediated OMBD: First, an Au substrate is "impregnated" with a repellent CF_3 -SAM. Subsequently, drops of a silicone oil with low vapor pressure are printed by μCP which allows to selectively deposit perylene-single crystals. In this case, an excellent contrast regarding the nucleation has been observed.

Another perspective provides an access to the creation of patterns of OSCs with a low solubility by the application of ionic liquids instead of the silicone oil [153,154].

An interesting idea is to combine the sub-aspects of this work with each other by reaching a simultaneous control of nucleation and polymorphism. This might be possible, for example, by applying μ CP in combination with phase-selective SAMs documented for perylene [121].

Literaturverzeichnis

- [1] Hertz, H.: Über den Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung. *Annalen der Physik* **1887**, 267 (8), 983-1000.
- [2] Einstein, A.: Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Annalen der Physik* **1905**, 17, 132-148.
- [3] Byk, A.; Borck, H.: Photoelektrische Versuche mit Anthracen. *Verhandlungen der deutschen physikalischen Gesellschaft* **1910**, 12 (15), 621-651.
- [4] Volmer, M.: The different photoelectrical occurrences on anthracene, their connections to each other, to fluorescence and dianthracene formation. *Annalen der Physik* **1913**, 40, 775-796.
- [5] Eley, D. D.; Parfitt, G. D.; Perry, M. J.; Taysum, D. H.: The semiconductivity of organic substances, PART 1. *Transactions of the Faraday Society* **1953**, 49, 79-86.
- [6] Compton, D. M. J.; Schneider, W. G.; Waddington, T. C.: Photoconductivity of Anthracene III. *J. Chem. Phys.* **1957**, 27 (1), 160-172.
- [7] Hochstrasser, R. M.: Spectral Effects of Strong Exciton Coupling in the Lowest Electronic Transition of Perylene. *J. Chem. Phys.* **1964**, 40, 2559-2564.
- [8] Mette, H.; Pick, H.: Elektronenleitfähigkeit von Anthracen-Einkristallen. *Zeitschrift für Physik* **1953**, 134, 566-575.
- [9] Carswell, D. J.; Lyon, L. E.: Photo- and Semi-conductance of Organic Crystals. Part II. Spectral Dependence, Quantum Efficiency, and a Relation between Semi- and Photo-effects in Anthracene. *J. Chem. Soc.* **1955**, 1734-1740.
- [10] Kallmann, H.; Pope, M.: Positive Hole Injection into Organic Crystals. *J. Chem. Phys.* **1960**, 32, 300-301.
- [11] McClure, D. S.; Schnepf, O.: Electronic States of the Naphthalene Crystal. *J. Chem. Phys.* **1955**, Vol. 23 No. 9, 1575-1587.
- [12] Craig, D. P.; Hobbins, P. C.: The polarized spectrum of anthracene. Part I. The assignment of the intense short wave-length system. *J. Chem. Soc.* **1955**, 539-548.
- [13] Craig, D. P.: The polarized spectrum of anthracene. Part II. Weak Transitions and Second-order Crystal Field Perturbations. *J. Chem. Soc.* **1955**, 2302-2308.
- [14] Craig, D. P.; Hobbins, P. C.: The polarized spectrum of anthracene. Part III. The System at 3800Å. *J. Chem. Soc.* **1955**, 2309-2319.
- [15] Davydov, A. S.: Theory of Absorption Spectra of Molecular Crystals. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **1948**, Vol. 18, No. 2, 210-218.

- [16] Ferguson, J.: Absorption and Fluorescence Spectra of Crystalline Pyrene. *J. Chem. Phys.* **1958**, 28 (5), 765-768.
- [17] Hochstrasser, R. M.: The Crystal Spectrum of Perylene. *Can. J. Chem.* **1961**, 39, 451-458.
- [18] Chiang, C. K.; Fischer, C. R.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, G. G.: Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.* **1977**, 39 (17), 1098-1101.
- [19] Chiang, C. K.; Drury, M. A.; Gau, S. C.; Heeger, A. J.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Park, Y. W.; Shirakawa, H.: Synthesis of Highly Conducting Films of Derivatives of Polyacetylene, (CH)_x. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 1013-1015.
- [20] Tang, C. W.; VanSlyke, S. A.: Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, 51, 913-915.
- [21] Tang, C. W.: Two-layer organic photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 48 (2), 183-185.
- [22] Thompson, C.; Fréchet, J. M. J.: Polymer-Fullerene Composite Solar Cells. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 58-77.
- [23] <http://www.heliatek.com/de/heliafilm/technische-daten> (Stand: 12.09.2016)
- [24] O'Regan, B.; Grätzel, M.: A low cost, high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature* **1991**, 353, 737-740.
- [25] Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B.: Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature* **1990**, 347, 539-541.
- [26] Tsumura, A.; Koezuka, H.; Ando, T.: Macromolecular electronic device: Field-effect transistor with a polythiophene thin film. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 49, 1210-1212.
- [27] Eder, E.; Klauk, H.; Halik, M.; Zschischang, U.; Schmid, G.; Dehm, C.: Organic electronics on paper. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 84 (14), 2673.
- [28] Gelinck, G. H.; Edzer, H.; Huitema, A.; van Veenendaal, E.; Cantatore, E.; Schrijnemakers, L.; van der Putten, J. B. P. H.; Geuns, T. C. T.; Beenhakkers, M.; Giesbers, J. B.; Huisman, B. H.; Meijer, E. J.; Benito, E. M.; Touwslager, F. J.; Marsman, A. W.: Flexible active-matrix displays and shift registers based on solution-processed organic transistors. *Nature Mat.* **2004**, 3, 106.
- [29] Gelinck, G. H.; Geuns, T. C. T.; de Leeuw, D. M.: High performance all-polymer integrated circuits. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 77 (10), 1487.
- [30] Kitamura, M.; Imada, T.; Arakawa, Y.: Organic light-emitting diodes driven by pentacene-based thin-film transistors. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 83 (16), 3410.

- [31] Manunza, I.; Bonfiglio, A.: Pressure sensing using a completely flexible organic transistor. *Biosens. Bioelect.* **2007**, 22, 2775.
- [32] Jurchescu, O. D.; Popinciuc, M.; van Wees, B. J.; Palstra, T. M.: Interface-Controlled, High-Mobility Organic Transistors. *Adv. Mater.* **2007**, 19, 688-692.
- [33] Hasegawa, T.; Takeya, J.: Organic field-effect transistors using single-crystals. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2009**, 10, 024314, 1-16.
- [34] Ebenhoch, B.; Thomson, S. A. J.; Genevičius, K.; Juška, G.; Samuel, I. D. W.: Charge carrier mobility of the organic photovoltaic materials PTB7 and PC₇₁BM and its influence on device performance. *Organic Electronics* **2015**, 22, 62-68.
- [35] Dost, R.; Das, A.; Grell, M.: Time-of-flight mobility measurements in organic field-effect transistors. *J. Appl. Phys.* **2008**, 104, 084519, 1-6.
- [36] Sharifzadeh, S.; Biller, A.; Kronik, L.; Neaton, J. B.: Quasiparticle and optical spectroscopy of the organic semiconductors pentacene and PTCDA from first principles. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2012**, 85, 125307.
- [37] Briseno, A. L.; Mannsfeld, S. C. B.; Lu, X.; Xiong, Y.; Jenekhe, S. A.; Bao, Z.; Xia, Y.: Fabrication of Field-Effect Transistors from Hexathiapentacene Single-Crystal Nanowires. *Nano Lett.* **2007**, Vol. 7 No. 3, 668-675.
- [38] Kasai, H.; Kamatani, H.; Okada, S.; Oikawa, H.; Matsuda, H.; Nakanishi, H.: Size-Dependent Colors and Luminescences of Organic Microcrystals. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1996**, 35, 221.
- [39] Cocchi, C.; Prezzi, D.; Ruini, A.; Caldas, M. J.; Molinari, E.: Anisotropy and Size Effects on the Optical Spectra of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *J. Phys. Chem.* **2014**, A 118, 6507-6513.
- [40] Zhao, Y. S.; Fu, H.; Peng, A.; Ma, Y.; Xiao, D.; Yao, J.: Low-Dimensional Nanomaterials Based on Small Organic Molecules: Preparation and Optoelectronic Properties. *Adv. Mater.* **2008**, 20, 2859-2876.
- [41] Yi, Y.; Coropceanu, V.; Brédas, J. L.: Exciton-Dissociation and Charge-Recombination Processes in Pentacene/C₆₀ Solar Cells: Theoretical Insight into the Impact of Interface Geometry. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 15777-15783.
- [42] Breuer, T.; Witte, G.: Diffusion-Controlled Growth of Molecular Heterostructures: Fabrication of Two-, One- and Zero-Dimensional C₆₀ Nanostructures on Pentacene Substrates. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5, 9740-9745.
- [43] de Boer, R. W. I.; Gershenson, M. E.; Morpurgo, A. F.; Podzorov, V.: Organic single-crystal field-effect transistors. *Phys. Stat. Sol. A* **2004**, 201 (6), 1302.

- [44] Butko, V. Y.; Chi, X.; Lang, D. V.; Ramirez, A. P.: Field-effect transistors on pentacene single crystals. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 83 (23), 4773.
- [45] Gershenson, M. E.; Podzorov, V.; Morpurgo, A. F.: Colloquium: Electronic transport in single-crystal organic transistors. *Rev. Mod. Phys.* 2006, 78, 973–989.
- [46] Amimoto, K.; Kawato, T.: Photochromism of organic compounds in the crystal state. *J. Photochem. Photobiol. C* **2005**, 6, 207–226.
- [47] Kolata, K.; Breuer, T.; Witte, G.; Chatterjee, S. Molecular Packing Determines Singlet Exciton Fission in Organic Solids. *ACS Nano* **2014**, 8, 7377–7383.
- [48] Jurchescu, O. D.; Baas, J.; Palstra, T. T. M.: Effect of impurities on the mobility of single crystal pentacene. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 84 (16), 3061.
- [49] Brinkmann, M.; Gadret, G.; Muccini, M.; Taliani, C.; Masciocchi, N.; Sironi, A.: Correlation between Molecular Packing and Optical Properties in Different Crystalline Polymorphs and Amorphous Thin Films of mer-Tris(8-hydroxyquinoline)aluminum- (III). *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5147–5157.
- [50] Huang, L.; Liao, Q.; Shi, Q.; Fu, H.; Ma, J.; Yao, J.: Rubrene micro-crystals from solution routes: their crystallography, morphology and optical properties. *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 159–166.
- [51] Sharp, J. H.; Lardon, M.: Spectroscopic characterization of a new polymorph of metal-free phthalocyanine. *J. Phys. Chem.* **1968**, 72 (9), 3230–3235.
- [52] Ambrosch-Draxl, C.; Nabok, D.; Puschnig, P.; Meisenbichler, C.: The role of polymorphism in organic thin films: oligoacenes investigated from first principles. *New J. Phys.* **2009**, 11, 125010.
- [53] Jurchescu, O. D.; Mourey, D. A.; Subramanian, S.; Parkin, S. R.; Vogel, B. M.; Anthony, A. E.; Jackson, T. N.; Gundlach, D. J.: Effects of polymorphism on charge transport in organic semiconductors. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2009**, 80, 085201.
- [54] Hung, L. S.; Chen, C. H.: Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices. *Mater. Sci. Eng. R* **2002**, 39, 143–222.
- [55] Peumans, P.; Yakimov, A.; Forrest, S. R.: Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells. *J. Appl. Phys.* **2003**, 93, 3693–3723.
- [56] Hoppe, H.; Sariciftci, N. S.: Organic solar cells: An overview. *J. Mater. Res.* **2004**, 19, 1924–1945.
- [57] Sasabe, H.; Kido, J.: Development of high performance OLEDs for general lighting. *J. Mater. Chem. C* **2013**, 1, 1699–1707.
- [58] Facchetti, A.: Semiconductors for organic transistors. *Mater. Today* **2007**, 10, 28–37.

- [59] Sirringhaus, H.: Organic Field-Effect Transistors: The Path Beyond Amorphous Silicon. *Adv. Mater.* **2014**, 26, 1319–1335.
- [60] Mishra, A.; Baeuerle, P.: Small Molecule Organic Semiconductors on the Move: Promise for Future Solar Energy Technology. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51, 2020–2067.
- [61] apps.webofknowledge.com/WOS_GeneralSearch_input.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&SID=T2lv86VwA6yjuzxGOBL&preferencesSaved=
- [62] Anthony, J. E.: The larger acenes: Versatile organic semiconductors. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 452–483.
- [63] Katz, H. E.; Huang, J.: Thin-Film Organic Electronic Devices. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2009**, 39, 71–92.
- [64] Clemens, W.; Fix, W.: Vom organischen Transistor zum Plastik-Chip. *Physik Journal* **2003**, 2 (2), 31-36.
- [65] Kelley, T. W.; Muyres, D. V.; Baude, P. F.; Smith, T. P.; Jones, T. D.: High Performance Organic Thin Film Transistors. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **2003**, 771, L6.5
- [66] Kotani, M.; Kakinuma, K.; Yoshimura, M.; Ishii, K.; Yamazaki, S.; Kobori, T.; Okuyama, H.; Kobayashi, H.; Tada, H.: Charge carrier transport in high purity perylene single crystals studied by time-of-flight measurements and through field effect transistor characteristics. *Chem. Phys.* **2006**, 325, 160–169.
- [67] Dürkop, T.; Getty, S. A.; Cobas, E.; Fuhrer, M. S.: Extraordinary Mobility in Semiconducting Carbon Nanotubes. *Nano Lett.* **2004**, 4 (1), 35-39.
- [68] Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A.: Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **2004**, 306 (5696), 666-669.
- [69] Bachthold, A.; Hadley, P.; Nakanishi, T.; Dekker, C.: Logic Circuits with Carbon Nanotube Transistors. *Science* **2001**, 294, 1317-1320.
- [70] Tanaka, T.; Jin, H.; Miyata, Y.; Fujii, S.; Suga, H.; Naitoh, Y.; Minari, T.; Miyadera, T.; Tsukagoshi, K.; Kataura, H.: Simple and Scalable Gel-Based Separation of Metallic and Semiconducting Carbon Nanotubes. *Nano Lett.* **2009**, 9 (4), 1497-1500.
- [71] Schwierz, F.: Graphene transistors. *Nature Nanotechnology* **2010**, 5, 487-496.
- [72] So, F.; Kondakov, D.: Degradation Mechanism in Small-Molecule and Polymer Organic Light-Emitting Diodes. *Adv. Mater.* **2010**, 22, 3762–3777.
- [73] Menard, E.; Meitl, M. A.; Sun, Y.; Park, J. U.; Shir, D. J. L.; Nam, Y. S.; Jeon, S.; Rogers, J. A.: Micro- and Nanopatterning Techniques for Organic Electronic and Optoelectronic Systems. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1117–1160.

- [74] Gold, H.; Haase, A.; Fian, A.; Prietl, C.; Striedinger, B.; Zanella, F.; Majanovic, N.; Ferrini, R.; Ring, J.; Lee, K. D.; Jiawook, R.; Drost, A.; König, M.; Müller, R.; Myny, K. M.; Genoe, J.; Kleb, U.; Hirshy, H.; Pretot, R.; Kraxner, J.; Schmied, R.; Stadlober, B.: Self-aligned flexible organic thin-film transistors with gates patterned by nanoimprint lithography. *Org. Electron.* **2015**, *22*, 140–146.
- [75] Tian, P. F.; Bulovic, V.; Burrows, P. E.; Gu, G.; Forrest, S. R.; Zhou, T. X.: Precise, scalable shadow mask patterning of vacuumdeposited organic light emitting devices. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1999**, *17*, 2975–2981.
- [76] Kawase, T.; Morya, S.; Newsome, C. J.; Shimoda, T.: Inkjet printing of polymeric field-effect transistors and its applications. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **2005**, *44*, 3649–3658.
- [77] Kang, B.; Lee, W. H.; Cho, K.: Recent Advances in Organic Transistor Printing Processes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 2302–2315.
- [78] Aleeva, Y.; Pignataro, B.: Recent advances in upscalable wet methods and ink formulations for printed electronics. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 6436–6453.
- [79] Lee, H. M.; Kim, J. J.; Choi, J. H.; Cho, S. O.: In Situ Patterning of High-Quality Crystalline Rubrene Thin Films for High-Resolution Patterned Organic Field-Effect Transistors. *ACS Nano* **2011**, *5* (10), 8352–8356.
- [80] Kim, J. J.; Lee, H. M.; Park, J. W.; Cho, S. O.: Patterning of rubrene thin-film transistors based on electron irradiation of a polystyrene dielectric layer. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 2650–2655.
- [81] Wang, W. C.; Chi, L. F.: Area-Selective Growth of Functional Molecular Architectures. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1646–1656.
- [82] Wang, H.; Buller, O.; Wang, W. C.; Heuer, A.; Zhang, D.; Fuchs, H.; Chi, L. F.: Area confined position control of molecular aggregates. *New J. Phys.* **2016**, *18*, 053006.
- [83] Wang, W. C.; Zhong, D. Y.; Zhu, J.; Kalischewski, F.; Dou, R. F.; Wedeking, K.; Wang, Y.; Heuer, A.; Fuchs, H.; Erker, G.; Chi, L. F.: Patterned Nucleation Control in Vacuum Deposition of Organic Molecules. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 225504.
- [84] Wang, W. C.; Du, C.; Zhong, D.; Hirtz, M.; Wang, Y.; Lu, N.; Wu, L.; Ebeling, D.; Li, L.; Fuchs, H.; Chi, L. F.: Control over Patterning of Organic Semiconductors: Step-Edge-Induced Area- Selective Growth. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4721–4725.
- [85] Di, C.; Yu, G.; Liu, Y.; Guo, Y.; Sun, X.; Zheng, J.; Wen, Y.; Wu, W.; Zhu, D.: Selective Crystallization of Organic Semiconductors for High Performance Organic Field-Effect Transistors. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4873–4879.
- [86] Xia, Y.; Whitesides, G. M.: Soft Lithography. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 550–575.

- [87] Aizenberg, J.; Black, A. J.; Whitesides, G. M.: Control of crystal nucleation by patterned self-assembled monolayers. *Nature* **1999**, 398, 495–498.
- [88] Hsu, J. W. P.; Tian, Z. R.; Simmons, N. C.; Matzke, C. M.; Viogt, J. A.; Liu, J.: Directed Spatial Organization of Zinc Oxide Nanorods. *Nano Lett.* **2005**, 5, 83–86.
- [89] Li, S.; Lu, G.; Huang, X.; Li, H.; Sun, Y.; Zhang, H.; Chen, X.; Huo, F.: Facile growth of a single-crystal pattern: a case study of HKUST-1. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 11901–11903.
- [90] Briseno, A. L.; Aizenberg, J.; Han, Y. J.; Penkala, R. A.; Moon, H.; Lovinger, A. J.; Kloc, C.; Bao, Z.: Patterned Growth of Large Oriented Organic Semiconductor Single Crystals on Self-Assembled Monolayer Templates. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 12164–12165.
- [91] Briseno, A. L.; Mannsfeld, S. C. B.; Ling, M. M.; Liu, S.; Tseng, R. J.; Reese, C.; Roberts, M. E.; Yang, Y.; Wudl, F.; Bao, Z.: Patterning organic single-crystals transistor arrays. *Nature* **2006**, 444, 913–917.
- [92] Liu, S. H.; Becerril, H. A.; Lemieux, M. C.; Wang, W. M.; Oh, J. H.; Bao, Z. N.: Controlled Deposition of Crystalline Organic Semiconductors for Field-Effect-Transistor Applications. *Adv. Mater.* **2009**, 21, 1217–1232.
- [93] Kelley, T. W.; Boardman, L. D.; Dunbar, T. D.; Muyres, D. V.; Pellerite, M. J.; Smith, T. P.: High-Performance OTFTs Using Surface-Modified Alumina Dielectrics. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 5877–5881.
- [94] Käfer, D.; Ruppel, L.; Witte, G.: Growth of pentacene on clean and modified gold surfaces. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2007**, 75, 085309.
- [95] Steudel, S.; Janssen, D.; Verlaak, S.; Genoe, J.; Heremans, P.: Patterned growth of pentacene. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 85 (23), 5550–5552.
- [96] Merzlikin, S. V.; Tolkachev, N. N.; Strunskus, Th.; Witte, G.; Glogowski, Th.; Wöll, Ch.; Grünert, W.: Resolving the Depth Coordinate in Photoelectron Spectroscopy - Comparison of Excitation Energy Variation vs. Angular Resolved XPS for the Analysis of a Selfassembled Monolayer Model System. *Surf. Sci.* **2008**, 602, 755–767.
- [97] Briseno, A. J.; Roberts, M.; Ling, M. M.; Moon, H.; Nemanick, E. J.; Bao, Z.: Patterning Organic Semiconductors Using “Dry” Poly(dimethylsiloxane) Elastomeric Stamps for Thin Film Transistors. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3880–3881.
- [98] Liu, S. H.; Briseno, A. L.; Mannsfeld, S. C. B.; You, W.; Locklin, J.; Lee, H. W.; Xia, Y. N.; Bao, Z. N.: Selective Crystallization of Organic Semiconductors on Patterned Templates of Carbon Nanotubes. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 2891–2896.
- [99] Hao, J.; Lu, N.; Wu, Q.; Chen, X.; Zhang, H.; Wu, Y.; Wang, Y.; Chi, L.: Site-Selective Patterning of Organic Luminescent Molecules via Gas Phase Deposition. *Langmuir* **2008**, 24, 5315–5318.

- [100] Hao, J.; Lu, N.; Li, L.; Hirtz, M.; Gao, L.; Wang, W.; Du, C.; Fuchs, H.; Chi, L.: Anisotropic growth of organic semiconductor based on mechanical contrast of prepatterned monolayer. *Soft Matter* **2010**, 6, 5302–5304.
- [101] Xu, Z.; Hirtz, M.; Yuan, S.; Liu, C.; Chi, L.: Selective deposition of organic molecules onto different densely packed self-assembled monolayers: A molecular dynamics study. *Chem. Phys. Lett.* **2011**, 507, 138–143.
- [102] Huang, L.; Hu, X.; Chi, L.: Monolayer-Mediated Growth of Organic semiconductor Films with Improved Device Performance. *Langmuir* **2015**, 31, 9748–9761.
- [103] Tanaka, J.: The electronic spectra of aromatic molecular crystals. II. The crystal structure and spectra of perylene. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1963**, 36, 1237–1249.
- [104] Oja, V.; Suuberg, E. M.: Vapor Pressures and Enthalpies of Sublimation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Derivatives. *J. Chem. Eng. Data* **1998**, 43, 486–492.
- [105] Witte, G.; Hänel, K.; Söhnchen, S.; Wöll, C.: Growth and morphology of thin films of aromatic molecules on metals: the case of perylene. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2006**, 82, 447–455.
- [106] Desiraju, G. R.: Polymorphism: The Same and Not Quite the Same. *Cryst. Growth Des.* **2008**, 8 (1), 3–5 (see also other contributions within this special issue).
- [107] Beckmann, W.: Seeding the Desired Polymorph: Background, Possibilities, Limitations and Case Studies. *Org. Process Res. Dev.* **2000**, 4 (5), 372–383.
- [108] Mangin, D.; Puel, F.; Veessler, S.: Polymorphism in Processes of Crystallization in Solution: A Practical Review. *Org. Process Res. Dev.* **2009**, 13, 1241.
- [109] Braga, D.; Grepioni, F.; Maini, L.: The growing world of crystal forms. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 6232–3242.
- [110] Jiang, Q.; Ward, M. D. Crystallization under nanoscale confinement. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 2066–2079.
- [111] Botoshansky, M.; Herbstein, F. H.; Kapon, M.: Towards a Complete Description of a Polymorphic Crystal: The Example of Perylene; Redetermination of the Structures of the (Z = 2 and 4) Polymorphs. *Helv. Chim. Acta* **2003**, 86, 1113–1128.
- [112] Fuke, K.; Kaya, K.; Kajiwara, T.; Nagakura, S.: The Polarized Reflection and Absorption Spectra of Perylene Crystals in Monomeric and Dimeric Forms. *J. Mol. Spectrosc.* **1976**, 63, 98–107.
- [113] Hochstrasser, R. M.: The Crystal Spectrum of Perylene. *Can. J. Chem.* **1961**, 39, 451–458.

- [114] Hochstrasser, R. M.; Nyi, C. A.: Dynamical effects from resonance Raman and fluorescence studies of the molecular exciton system perylene. *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 2591–2600.
- [115] Datta, A.; Mohakud, S.; Pati, S. K.: Comparing the electron and hole mobilities in the α and β phases of perylene: role of π -stacking. *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 1933–1938.
- [116] Tanaka, J. The electronic spectra of aromatic molecular crystals. 2. The crystal structure and spectra of perylene. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1963**, 36, 1237–1249.
- [117] Iemura, M.; Matsui, A. Crystal growth of α - and β -perylene by a vacuum sublimation method. *Mem. Konan Univ., Sci. Ser.* **1981**, 27, 7–12.
- [118] Yago, T.; Tamaki, Y.; Furube, A.; Katoh, R.: Growth of β -Perylene Crystal. *Chem. Lett.* **2007**, 36, 370–371.
- [119] Yago, T.; Tamaki, Y.; Furube, A.; Katoh, R.: Self-trapping limited exciton diffusion in a monomeric perylene crystal as revealed by femtosecond transient absorption microscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 4435–4441.
- [120] Lei, Y.; Liao, Q.; Fu, H.; Yao, J.: Phase- and Shape-Controlled Synthesis of Single Crystalline Perylene Nanosheets and Its Optical Properties. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 10038–10043.
- [121] Urbelis, J. H.; Swift, J. A.: Phase-Selective Crystallization of Perylene on Monolayer Templates. *Cryst. Growth Des.* **2014**, 14 (10), 5244–5251.
- [122] Voigt, M.; Dorsfeld, S.; Volz, A.; Sokolowski, M.: Nucleation and Growth of Molecular Organic Crystals in a Liquid Film under Vapor Deposition. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 91 (2), 026103.
- [123] Young, T.: An Essay on the Cohesion of Fluids. *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* **1805**, 95, 65–87.
- [124] Hirschle, P.; Preiß, T.; Auras, F.; Pick, A.; Völkner, J.; Valdepérez, D.; Witte, G.; Parak, W. J.; Rädler, J. O.; Wuttke, S.: Exploration of MOF nanoparticle sizes using various physical characterization methods – is what you measure what you get? *CrystEngComm* **2016**, 18, 4359–4368.
- [125] [gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/010070.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/010070.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0)
- [126] Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M.: Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1103
- [127] Schreiber, F.: Structure and growth of self-assembled monolayers. *Progress in Surface Science* **2000**, 65, 151.

- [128] Ulman, A.: Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers. *Chem. Rev.* **1996**, 96 (4), 1533.
- [129] Barriet, D.; Randall Lee, T.: Fluorinated self-assembled monolayers: composition, structure and interfacial properties. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2003**, 8, 236–242.
- [130] Lu, H.; Zeysing, D.; Kind, M.; Terfort, A.; Zharnikov, M.: Structure of Self-Assembled Monolayers of Partially Fluorinated Alkanethiols with a Fluorocarbon Part of Variable Length on Gold Substrate. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 18967–18979.
- [131] Himmel, H. J.; Terfort, A.; Wöll, C.: Fabrication of a carboxylterminated organic surface with self-assembly of functionalized terphenylthiols: The importance of hydrogen bond formation. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12069–12074.
- [132] Chidsey, C. E. D.; Loiacono, D. N.: Chemical Functionality in Self-Assembled Monolayers: Structural and Electrochemical Properties. *Langmuir* **1990**, 6, 682–691.
- [133] Nishi, N.; Hobara, D.; Yamamoto, M.; Kakiuchi, T.: Chainlength-dependent change in the structure of selfassembled monolayers of n-alkanethiols on Au(111) probed by broad-bandwidth sum frequency generation spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 1904–1911.
- [134] Lide, D. R.: Handbook of Chemistry and Physics, 89. Auflage, *CRC Press* **2008**.
- [135] Weibel, D. B.; DiLuzio, W. R.; Whitesides, G. M.: Microfabrication meets microbiology. *Nature Reviews Microbiology* **2007**, 5, 209–218.
- [136] Gao, X.; Yan, X.; Yao, X.; Xu, L.; Zhang, K.; Zhang, J.; Yang, B.; Jiang, L.: The Dry-Style Antifogging Properties of Mosquito Eyes and Artificial Analogues Prepared by Soft-Lithography. *Adv. Mater.* **2007**, 19 (17), 2213–2217.
- [137] Mahmoudi, M.; Bonakdar, S.; Shokrgozar, M. A.; Aghaverdi, H.; Hartmann, R.; Pick, A.; Witte, G.; Parak, W. J.: Cell-Imprinted Substrates Direct the Fate of Stem Cells. *ACS Nano* **2013**, 7 (10), 8379–8384.
- [138] Baralia, G. G.; Duwez, A. S.; Nysten, B.; Jonas, A. M.: Kinetics of Exchange of Alkanethiol Monolayers Self- Assembled on Polycrystalline Gold. *Langmuir* **2005**, 21, 6825–6829.
- [139] Delamarche, E.; Schmid, H.; Bietsch, A.; Larsen, N. B.; Rothuizen, H.; Michel, B.; Biebuyck, H.: Transport Mechanisms of Alkanethiols during Microcontact Printing on Gold. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 3324–3334.
- [140] Donaldson, D. M.; Robertson, J. M.; White, J. G.: *Proc. R. Soc., London* **1953**, A220, 311.
- [141] <http://www.ccdc.cam.ac.uk/solutions/csd-system/components/csd/>

- [142] Chernov, A. A.: Modern Crystallography III: Crystal Growth, Springer Series in Solid-State Science, Vol. 36; *Springer Science & Business Media*: Berlin, **2012**.
- [143] Söhnchen, S.; Hänel, K.; Birkner, A.; Witte, G.; Wöll, C.: Molecular Beam Deposition of Perylene on Copper: Formation of Ordered Phases. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 5297–5304.
- [144] Beigmohamadi, M.; Niyamakom, P.; Farahzadi, A.; Effertz, C.; Kremers, S.; Brueggemann, D.; Wuttig, M.: Structure and morphology of perylene films grown on different substrates. *J. Appl. Phys.* **2008**, 104, 013505.
- [145] Dimitrakopoulos, C. D.; Brown, A. R.; Pomp, A.: Molecular beam deposited thin films of pentacene for organic field effect transistor applications. *J. Appl. Phys.* **1996**, 80 (4), 2501–2508.
- [146] Salzmann, I.; Duhm, S.; Heimel, G.; Rabe, J. P.; Koch, N.; Oehzelt, M.; Sakamoto, Y.; Suzuki, T.: Structural Order in Perfluoropentacene Thin Films and Heterostructures with Pentacene. *Langmuir* **2008**, 24, 7294–7298.
- [147] Wittmann, J. C.; Straupe, C.; Meyer, S.; Lotz, B.; Lang, P.; Horowitz, G.; Garnier, F.: Sexithiophene thin films epitaxially oriented on polytetrafluoroethylene substrates: Structure and morphology. *Thin Solid Films* **1997**, 311, 317–322.
- [148] Resel, R.: Surface induced crystallographic order in sexiphenyl thin films. *J. Phys.: Condens. Matter* **2008**, 20, 184009.
- [149] Mänz, A.; Breuer, T.; Witte, G.: Epitaxial Tetrathiafulvalene-Tetracyanoquinodimethane Thin Films on KCl(100): New Preparation Methods and Observation of Interface-Mediated Thin Film Polymorph. *Cryst. Growth Des.* **2015**, 15, 395–403.
- [150] Drummy, L. F.; Martin, D. C.: Thickness-Driven Orthorhombic to Triclinic Phase Transformation in Pentacene Thin Films. *Adv. Mater.* **2005**, 17, 903.
- [151] Ruiz, R.; Choudhary, D.; Nickel, B.; Toccoli, T.; Chang, K. C.; Mayer, A. C.; Clancy, P.; Blakely, J. M.; Headrick, R. L.; Iannotta, S.; Malliaras, G. G.: Pentacene Thin Film Growth. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4497.
- [152] Beigmohamadi, M.; Niyamakom, P.; Farahzadi, A.; Kremers, S.; Michely, T.; Wuttig, M.: Evolution of dislocations in perylene films with thickness and deposition rate. *Phys. Status Solidi RRL* **2008**, 2 (1), 1–3.
- [153] Takeyama, Y.; Maruyama, S.; Matsumoto, Y.: Growth of Single-Crystal Phase Pentacene in Ionic Liquids by Vacuum Deposition. *Cryst. Growth Des.* **2011**, 11, 2273.
- [154] Takeyama, Y.; Maruyama, S.; Taniguchi, H.; Itoh, M.; Ueno, K.; Matsumoto, Y.: Ionic liquid-mediated epitaxy of high-quality C₆₀ crystallites in a vacuum. *CrystEngComm* **2012**, 14, 4939.

- [155] Liu, X.; Kaiser, V.; Wuttig, M.; Michely, T.: Unidirectional anisotropies in perylene crystal growth on a liquid surface. *J. Cryst. Growth* **2004**, 269, 542–549.
- [156] Liu, X.; Wuttig, M.: Inherent features in the growth of perylene crystals on an oil substrate. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2006**, 73, 033405.
- [157] hellermann.tyton.at/site/binaries/content/assets/downloads/at/datenblatter/01-wacker-silikone/siliconefluidsakde.pdf
- [158] Mooney, J.; Kambhampati, P.: Get the Basics Right: Jacobian Conversion of Wavelength and Energy Scales for Quantitative Analysis of Emission Spectra. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, 4 (19), 3316–3318.
- [159] Malotky, D. L.; Chaudhury, M. K.: Investigation of Capillary Forces Using Atomic Force Microscopy. *Langmuir* **2001**, 17, 7823–7829.
- [160] Lavrich, D. J.; Wetterer, S. M.; Bernasek, S. L.; Scoles, G.: Physisorption and Chemisorption of Alkanethiols and Alkyl Sulfides on Au(111). *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 3456–3465.
- [161] Chandekar, A.; Sengupta, S. K.; Whitten, J. E.: Thermal stability of thiol and silane monolayers: A comparative study. *Applied Surface Science* **2010**, 256, 2742–274.
- [162] Dunitz, J. D.; Gavezotti, A.; Schweizer, W. B.: Molecular Shape and Intermolecular Liaison: Hydrocarbons and Fluorocarbons. *Helv. Chim. Acta* **2003**, 86, 4073–4092.
- [163] Hildebrand, J. H.; Prausnitz, J. M.; Scott, R. L.: Regular and Related Solutions; Van Nostrand Reinhold: New York, **1970**.
- [164] Lapasset, J.; Moret, J.; Melas, M.; Collet, A.; Vigeur, M.; Blancou, H. Crystal structure of 12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,17,17,17-tridecafluoroheptadecan-1-ol, C₁₇H₂₃F₁₃O. *Z. Kristallogr.- Cryst. Mater.* **1996**, 211, 945.
- [165] Marczuk, P.; Lang, P.: A Structural X-Ray Study on Semifluorinated Alkanes (SFA): SFA Revised. *Macromolecules* **1998**, 31, 9013–9018.
- [166] Patrick, C. R.; Prosser, G. S.: A Molecular Complex of Benzene and Hexafluorobenzene. *Nature* **1960**, 187, 1021.
- [167] Potenza, J.; Mastrapaolo, D.: Naphthalene-Octafluoronaphthalene, 1:1 Solid Compound. *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1975**, B31, 2527.
- [168] Breuer, T.; Witte, G.: Thermally activated intermixture in pentacene-perfluoropentacene heterostructures. *J. Chem. Phys.* **2013**, 138, 114901.

- [169] Takenaga, M.; Jo, S.; Graupe, M.; Lee, T. R.: Effective van der Waals surface energy of self-assembled monolayer films having systematically varying degrees of molecular fluorination. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, 320, 264–267.
- [170] Liu, X.; Mohamed, S. H.; Ngaruiya, J. M.; Wuttig, M.; Michely, T.: Modifying the growth of organic thin films by a self-assembled monolayer. *J. Appl. Phys.* 2003, 93 (8), 4852.
- [171] sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/o1858?lang=de®ion=DE
- [172] Schwartz, F. J.; Hohman, J. N.; Morin, E. I.; Weiss, P. S.: Molecular Flux Dependence of Chemical Patterning by Microcontact Printing. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5, 10310–10316.
- [173] Li, S. S.; Xu, L. P.; Wan, L. J.; Wang, S. T.; Jiang, L.: Time-Dependent Organization and Wettability of Decanethiol Self-Assembled Monolayer on Au(111) Investigated with STM. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 1794–1799.
- [174] Käfer, D.; Witte, G.; Cyganik, P.; Terfort, A.; Wöll, C.: A Comprehensive Study of Self-Assembled Monolayers of Anthracenethiol on Gold: Solvent Effects, Structure and Stability. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1723–1732.
- [175] Ostapenko, A.; Klöffel, T.; Meyer, B.; Witte, G.: Formation and Stability of Phenylphosphonic Acid Monolayers on ZnO: Comparison of in-situ and ex-situ SAM Preparation. *Langmuir* **2016**, 32, 5029–5037.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1: Aufbau und Funktionsweisen organischer elektronischer Bauteile	3
Abb. 1.2: Entwicklung der Grundlagenforschung zur organischen Elektronik	5
Abb. 1.3: Ladungsträgerbeweglichkeiten organischer und anorganischer Materialien bei 300K	6
Abb. 1.4: Prinzip der Photolithographie	7
Abb. 1.5: Molekulare Struktur des Perylens und die Einheitszellen der Polymorphismen	10
Abb. 1.6: Skizze zur selektiven Nukleation	12
Abb. 2.1: Funktionsprinzip eines Rasterelektronenmikroskops	17
Abb. 2.2: Funktionsprinzip eines AFMs	18
Abb. 2.3: Lennard-Jones Potential und $F(z)$ -Kurven	20
Abb. 2.4: AFM-Topographie einer Mica-Oberfläche, versehen mit Au-Nanopartikeln	21
Abb. 2.5: AFM Aufnahmen von mehrfach abgebildeten Perylen Kristalliten	22
Abb. 2.6: AFM-Analyse von Zr-fum MOF Nanopartikeln	22
Abb. 2.7: Skizze zur Herleitung der Bragg-Bedingung	24
Abb. 2.8: Bragg-Brentano Anordnung bei der XRD und <i>in-plane</i> Geometrie	25
Abb.3.1: Molekulare Struktur von PDMS	27
Abb.3.2: Lokale quasi 2D-Kristallstruktur aliphatischer Thiolate auf einer Au(111)- Oberfläche	28
Abb.3.3: Molekülstrukturen der verwendeten Thiole	29
Abb.3.4: Prinzip eines <i>Sputter-Coaters</i>	31
Abb.3.5: AFM-Topographien einer polykristallinen Au-Schicht auf SiO ₂	32
Abb. 3.6: Aufdampfanlage zur Präparation epitaktischer Au(111)/Mica-Substrate	33
Abb. 3.7: Flame-Annealing eines Au/Mica-Substrats	33
Abb. 3.8: AFM-Aufnahmen von Au(111)/Mica-Substraten	34

Abb. 3.9: AFM-Aufnahme einer Au(111)/Mica-Oberfläche nach Tempern ohne Ausheizen	35
Abb. 3.10: 3D-AFM-Topographien von Abdrücken spärlicher und elongierter Chondrozyten	36
Abb. 3.11: Herstellung eines PDMS-Stempels und seine Charakterisierung	37
Abb. 3.12: μ CP von SAMs und OMBD von Perylen	38
Abb. 3.13: Optische Mikroskopaufnahmen selektiv kondensierter Wassertropfen	38
Abb. 3.14: Aufnahme der Vakuum-Kammer zur Präparation von Perylen-Dünnschichten mittels OMBD	40
 Abbildung 4.1: Zusammenfassung optischer Aufnahmen von Perylen-Einkristallen aus Toluollösung	44
Abbildung 4.2: θ -2 θ Messungen an Kristallen aus Lösung	45
Abbildung 4.3: <i>in-plane</i> Messungen an Kristallen aus Lösung	47
Abbildung 4.4: Tracht von α - und β -Einkristallen nach KRISTALL2000	48
Abbildung 4.5: Mikroskopaufnahmen, von nominell 60nm dicke Perylen-Filmen auf SiO ₂ -Wafers	49
Abbildung 4.6: Optische Aufnahmen der Entwicklung von Perylen-Kristallen Umsublimation	50
Abbildung 4.7: Optische Aufnahmen verschieden geformter Perylen-Einkristalle aus Umsublimation	51
Abbildung 4.8: Optische Aufnahmen von getemperten Perylen-Kristallen	52
Abbildung 4.9: Vergleich der XRD-Daten der unterschiedlich präparierten Perylen-Schichten	52
Abbildung 4.10: (011)-Ebenen der α - und β -Phase zur Erläuterung der Dünnschichtphase	53
Abbildung 4.11: Morphologische Beschaffenheit von einkristallinen Pyramidenstümpfen	54
Abbildung 4.12: Vergrößerte AFM-Aufnahmen der Plateaus der Pyramidenstümpfe	55
Abbildung 4.13: Vergleich von AFM-Aufnahmen polykristalliner Perylen-Schichten	56

Abbildung 4.14: Zusammenfassung der AFM-Daten von einkristallinen Perylen-Plättchen	57
Abbildung 4.15: Flüssigkeitsvermittelte OMBD	59
Abbildung 4.16: Optische Mikroskopaufnahmen von selektiv gewachsenen Einkristallen	60
Abbildung 4.17: Konkurrierende Nukleation von kleinen Kristalliten	60
Abbildung 4.18: Weitere Wachstumsregime beider flüssigkeitsvermittelten OMBD	61
Abbildung 4.19: Temperaturabhängigkeit der kinematischen Viskosität von Silikonölen	62
Abbildung 4.20: Aufnahme eines α -Kristalls 10 Monate nach der Präparation	63
Abbildung 4.21: Konfokale Laser Scanning Mikroskopaufnahmen von Einkristallen	64
Abbildung 4.22: CLSFM skeletaler Kristalle und Aufnahmen von Kristallen aus Umsublimation	64
Abbildung 4.23: CLSFM-Aufnahmen von pyramidalen Einkristallen	65
Abbildung 4.24: Lateral aufgelöste PL-Spektren	66
Abbildung 4.25: Fluoreszenz-Spektroskopie an plättchenförmigen Einkristallen	67
Abbildung 4.26: PL-Spektren beider Phasen mit/ohne Berücksichtigung der Sensitivität des Detektors	68
Abbildung 5.1: Nukleation von Perylen-Kristalliten auf einem OH-SAM	70
Abbildung 5.2: Diffraktogramm aus einer <i>out-of-plane</i> Messung	71
Abbildung 5.3: AFM-Topographien von Perylen-Dünnschichten auf Au	72
Abbildung 5.4: Wasser-Kontaktwinkel der unterschiedlichen SAMs und F(z)-Diagramme	74
Abbildung 5.5: Nukleation von Perylen-Filmen auf SAMs unterschiedlicher chemischer Terminierung	75
Abbildung 5.6: OMBD mit Blende	76
Abbildung 5.7: CLSFM- und AFM-Aufnahmen von Perylen-Kristalliten bei 270K	79
Abbildung 5.8: Trends hinsichtlich der Formen von Perylen-Kristalliten auf verschiedenen	

Oberflächen	80
Abbildung 5.9: Dendritische Kristalle auf SAM-beschichteten Au(111)/Mica-Substraten	80
Abbildung 5.10: AFM-Amplitude von lokal selektiv nukleierten Perylen-Kristalliten	81
Abbildung 5.11: CLSFM-Aufnahmen von strukturierten Perylen-Dünnschichten	82
Abbildung 5.12: CLSFM-Aufnahme selektiv abgeschiedenen Perylens auf Multilagenschichten des C ₁₈ -Thiols	84
Abbildung 5.13: Aufnahmen von selektiv abgeschiedenen Perylen-Kristallen	85
Abbildung 5.14: Selektives Wachstum entlang eines Gitters des C ₁₈ -Thiols	86
Abbildung 5.15: Aufnahmen von Perylen-Kristallen, die selektiv in Silikonöl-Tropfen gewachsen sind	87

Tabellenverzeichnis

Tabelle 4.1: Einheitszellenparameter der α - und der β -Phase	45
Tabelle 4.2: Charakteristische Winkel von Einkristallen der α - und β -Phase	46

Abkürzungsverzeichnis

(Cu)PC (Kupfer)-Phthalocyanin

Perylen *peri*-Dinaphtylen

OLED Organic Light Emitting Diode

OPVC Organic Photovoltaic Cell

ITO Indium Tin Oxide

PEDOT:PSS Poly-3,4-ethylenedioxythiophen:Polystyrolsulfonat

PTCDA Perylentetracarbonsäuredianhydrid

OFET Organic Field Effect Transistor

CNT Carbon Nanotube

OSC Organic Semiconductor

PDMS Polydimethylsiloxan

PTCDI Perylen-Tetracarbonsäure Diimid

TCNQ Tetracyanoquinodimethane

SAM Self-Assembled Monolayer

μCP Microcontact Printing

MOF Metal Organic Framework

ANP 3(5)-(9-Anthryl)-Pyrazol

CTAB Cetyltrimethylammoniumbromid

XRD X-Ray Diffraction

AFM Atomic Force Microscopy

CLSM Confocal Laser-Scannig Fluorescence Microscopy

OMBD Organic Molecular Beam Deposition

TDS Thermo Desorptions Spektroskopie

SEM Scanning Electron Microscopy

WZMW Wissenschaftlichen Zentrum für Materialwissenschaften

DLFM Dynamic Lateral Force Microscopy

STM Scanning Tunneling Microscopy

SPIP Scanning Probe Image Processing

fum Fumaratdianionen

HV Hochvakuum

ADSCs Adipose Derived Stem Cells

QCM Quartz Crystal Microbalance

CSD Cambridge Structural Database

DFP Dünnschichtphase

RT Raumtemperatur

Liste der Publikationen

André Pick, Gregor Witte: Patterned Growth of Organic Semiconductors: Selective Nucleation of Perylene on Self-Assembled Monolayers. *Langmuir* **2016**, 32 (32), 8019-8028.

Patrick Hirschle, Tobias Preiß, Florian Auras, André Pick, Johannes Völkner, Daniel Valdepérez, Gregor Witte, Wolfgang J. Parak, Joachim O. Rädler, Stefan Wuttke: Exploration of MOF nanoparticle sizes using various physical characterization methods – is what you measure what you get? *CrystEngComm* **2016**, 18, 4359-4368.

André Pick, Michael Klues, Andre Rinn, Klaus Harms, Sangam Chatterjee, Gregor Witte: Polymorph-Selective Preparation and Structural Characterization of Perylene Single Crystals. *Crystal Growth and Design* **2015**, 15 (11), 5495-5504.

Morteza Mahmoudi, Shahin Bonakdar, Mohammad A. Shokrgozar, Haniyeh Aghaverdi, Raimo Hartmann, André Pick, Gregor Witte, and Wolfgang J. Parak: Cell-Imprinted Substrates Direct the Fate of Stem Cells. *ACS Nano* **2013**, 7 (10), 8379–8384.

Danksagung

Zunächst möchte ich Prof. Dr. Gregor Witte dafür danken, mir die Gelegenheit gegeben zu haben, eine Dissertation in seiner Arbeitsgruppe anfertigen zu können. Herr Witte hat mich durch seine Vorlesungen zur Festkörperphysik und zu Molekularen Materialien für das Arbeitsfeld der organischen Halbleiter begeistert. Im Rahmen meiner Arbeiten hat er stets neue Denkanstöße für meine Projekte geliefert. Neben einer hervorragenden wissenschaftlichen Qualifikation möchte ich mich auch für eine gewisse Ausbildung in der Organisation bedanken.

Darüber hinaus möchte ich Prof. Dr. Wolfgang Parak dafür danken, dass er sich bereit erklärt hat, zweiter Gutachter meiner Dissertation zu sein. Für eine erfolgreiche Zusammenarbeit auf dem spannenden Gebiet der Genexpression von Stammzellen danke ich Ihnen vielmals.

Prof. Dr. Peter Lenz danke ich ebenfalls für das Einverständnis an der Prüfungskommission teilzunehmen.

Eine Bereicherung stellte meine Teilnahme am GRK 1782 „Funktionalisierung von Halbleitern“ dar. Ich möchte in diesem Zusammenhang der DFG für die finanzielle Unterstützung danken und allen anderen Mitgliedern des GRK für spannende Diskussionen. Besonderer Dank gilt den Sprechern der wissenschaftlichen Mitglieder für die Organisation verschiedener Veranstaltungen.

Allen meinen Kollegen aus der Molekularen Festkörperphysik möchte ich für die Zusammenarbeit und die Unterstützung, die ich erfahren habe danken. Insbesondere geht mein Dank an Michael Klues für eine Zusammenarbeit an beiden Perylen-Projekten.

Dr. Tobias Breuer möchte ich dafür danken, dass er eine Temperatursteuerung programmiert hat. Beide haben meine Forschung durch stets wertvolle Ratschläge bereichert und in unzähligen Diskussionen meinen Horizont erweitert.

Michael Klues, Johannes Völkner und Matthias Engel danke ich für die Bereitschaft zu einer Durchsicht von Teilen meiner Arbeit. Johannes Völkner und allen anderen Büro-Kollegen danke ich darüber hinaus auch dafür, dass sie immer wieder gute Stimmung im Büro verbreiteten.

Mein besonderer Dank geht auch an Peter Osswald für den unschätzbaren technischen Support (Reparaturen und Weiterentwicklungen von Messaufbauten) und das Vermitteln von Wissen über verschiedenste Materialien und Gabriele Nau für die organisatorische Unterstützung.

Darüber hinaus geht mein Dank auch an die Mitglieder der AG Biophotonik Raimo, Hartmann, Karsten Kantner und Beatriz Pelaz, die mich in das CLSFM und das UV/vis-Spektrometer eingewiesen und mich bei Problemen unterstützt haben. Allen anderen Kooperationspartner der AG Biophotonik und der AG Laserspektroskopie ebenfalls vielen Dank für eine tolle Zusammenarbeit.

Zum Schluss möchte ich mich bei meinen Eltern und meinem Bruder für eine großartige, seelische und finanzielle Unterstützung und Ermutigung während meiner Zeit in Marburg bedanken.